18935

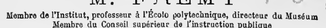
ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

T. 64



Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. dir. de la maison Christophle; M. BOURGEOIS, prép. du cours de chimie organique au Muséum
BOURGOIN, profes. à l'École de pharm.; BOUTAN, ingén. des Mines; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
An. CARNOT, directeur des études de l'École des mines; CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié
CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; Ch. CLOEZ, répétit. à l'École polyt.; CUMENGE, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBIZE, ingénieur des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, directeur des teintures des manuf. de l'État; DEHÉRAIN, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Instit. agronom.; DUPRÉ, s.-dir. du labor. municipal; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; De FORCRAND, docteur ès-sciences; FUCHS, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; GUNTZ, docteur ès-sciences
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; HERSEL, ingénieur civil des Mines
JOANNIS, docteur ès-sciences; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, répétit. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGOTTET, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz; MARGUIN, anc. élève de l'École polyt.
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; MEUNIER (Stanislas), aide natur. au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des Arts-et-Métiers; NIVOIT, profes à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; OGIER, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; PARMENTIER, profes. de la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; PERSOZ fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VERNEUIL, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME VIII

CHIMIE ORGANIQUE

6e *fascicule :* Alcalis organiques

1re Section : **Alcalis organiques artificiels**

(1re PARTIE : *Série Grasse*)

Par M. EDME BOURGOIN

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE PARIS BIBLIOTHÈQUE

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

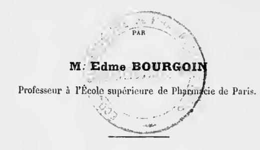
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1886-87

Droits de traduction et de reproduction réservés

ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS



PAR

M. Edme BOURGOIN

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

GÉNÉRALITÉS

HISTORIQUE. — PRÉPARATION. — CLASSIFICATION

On donne le nom d'*alcalis organiques* à des composés azotés, naturels ou artificiels, susceptibles de neutraliser, à la manière de l'ammoniaque, les acides minéraux et organiques pour donner naissance à des sels définis, ordinairement cristallisés.

La fonction alcaloïdique n'est connue que depuis le commencement du siècle.

Dès l'année 1802, Desrone, pharmacien à Paris, retira de l'opium une substance cristallisée, la narcotine, à laquelle il attribua, mais sans y attacher d'importance, des propriétés alcalines. On s'imaginait, à cette époque, que les végétaux ne pouvaient engendrer que des substances neutres ou acides : l'idée que l'alcalinité d'une substance organique devait être attribuée aux réactifs employés pour l'isoler empêcha d'attribuer à cette découverte l'importance qu'elle méritait. Deux ans après, Séguin retira de l'opium un autre corps cristallisé, soluble dans les acides, à peine soluble dans l'eau, mais donnant dans l'eau chaude un soluté verdissant le sirop de violette. Séguin fait judicieusement remarquer que, si ce principe, à peine soluble dans l'eau, est au contraire très soluble dans l'opium, c'est qu'il est naturellement combiné à un acide organique, qui jouit de la singulière propriété de colorer en rouge les

sels de fer. Le même corps a été retrouvé dans l'opium, en 1816, par Serturner, qui lui a donné le nom de *morphine*, et qui a insisté le premier sur ses propriétés alcalines : « La morphine pure est incolore, très peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther..... Ses dissolutions aqueuses et alcooliques brunissent le papier de rhubarbe plus fortement que le papier de curcuma, rétablissent la couleur bleue du papier de tournesol rougi par les acides. Ce n'est pas l'ammoniaque qui produit cet effet, car la morphine n'en contient pas. Elle se dissout dans les acides et forme des sels neutres fort remarquables[1]. »

Sertuerner est moins heureux, lorsqu'il avance que la morphine n'est pas azotée et que, combinée à l'acide méconique, elle constitue le principe de Desrone.

Quoi qu'il en soit, il est juste de reconnaître que ce travail remarquable a été le point de départ d'une série de recherches qui ont amené la découverte de la plupart des alcaloïdes naturels. Parmi les chimistes qui se sont surtout distingués dans cette voie, il faut citer, en première ligne, deux professeurs de l'école de pharmacie de Paris, Pelletier et Caventon, qui ont fait connaître la plupart des alcaloïdes contenus dans les Quinquinas, les Loganiacées, les Colchicacées. A la même époque, Pelletier découvre l'émétine; Robiquet, la caféine, puis la codéine; Henry et Delondre, la quinidine; Geiger et Hesse, la colchicine, l'atropine; Hep, l'aconitine, etc.

Jusqu'en 1832, les savants n'avaient retiré des végétaux que des bases fixes et non volatiles. A la vérité, la cinchonine est volatile, mais elle se rapproche de ses congénères par l'ensemble de ses propriétés, de la quinine, par exemple.

Les deux premières bases volatiles qui ont été d'abord connues sont : la *cicutine*, entrevue par Brandes et Peschier dès l'année 1820, puis par Giesecke en 1827, préparée à l'état de pureté en 1832 par Geiger; la *nicotine*, retirée du tabac, à la même époque, par Posselt et Reimann.

La découverte de ces deux bases volatiles, liquides et non oxygénées, a été très heureuse pour la science, car elle a fait sortir les savants d'une voie dans laquelle on ne pouvait plus faire que des découvertes d'un intérêt secondaire. Elle donna l'idée de rechercher des alcaloïdes, par distillation, non seulement dans les végétaux, mais aussi dans les produits artificiels les plus variés, comme les goudrons, les matières huileuses, les produits empyreumatiques. Telle est l'origine de la découverte des alcalis organiques artificiels obtenus, soit au moyen des matières organiques azotées, en particulier des alcaloïdes artificiels, soit à l'aide des carbures d'hydrogène nitrés, des glucosides, des dérivés amidés, etc. Parmi les savants qui se sont distingués dans cette nouvelle voie, il faut citer Runge, Zinin, Fritzsche, Laurent et Gerhardt, Fownes, et surtout, Hofmann, Würtz, Anderson.

Lorsqu'on traite l'essence d'amandes amères par l'ammoniaque, on obtient un corps cristallisé, l'hydrobenzamide; ce composé, chauffé à 120°, éprouve une transformation très curieuse : il perd deux équivalents d'hydrogène et se

1. *Ann. de phys. et chim.*, t. V, p. 25 et 30; 2e série.

transforme en *lophine*, qui est une glyoxaline triphénylique, d'après Radziszewski; mais si on se contente de chauffer l'hydrobenzamide à 120°-125°, elle éprouve une simple transformation isomérique et se convertit en une base artificielle, l'*amarine*, de Bertagnini. Cette base prend aussi naissance, en même temps que la lophine, lorsqu'on chauffe au bain d'huile le sulfite de benzylammonium, vers 180°-200°, avec trois ou quatre fois son poids de chaux vive. (Gössmann.)

Une substance cristalline, analogue à l'hydrobenzamide et non moins remarquable, est celle que l'on obtient en traitant le furfurol par l'ammoniaque. Fait-on bouillir cet amide avec une dissolution étendue de potasse, il ne se dégage pas d'ammoniaque, mais il se dépose par le refroidissement de petites aiguilles, ayant la même composition que le furfuramide, possédant des propriétés alcalines. La *furfurine*, ainsi obtenue, jouit même de propriétés basiques si énergiques qu'elle décompose le sel ammoniac, en formant un chlorhydrate et en dégageant de l'ammoniaque [1].

Une autre base a été obtenue vers la même époque, à l'aide d'un procédé plus général. Ce procédé découvert par Gerhardt, en 1843, consiste à soumettre à l'action des alcalis caustiques la quinine, la strychnine et surtout la cinchonine : il se condense dans le récipient une base liquide, la *quinoléine*, qui ne renferme, comme la cicutine et la nicotine, que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.

La même année, Auguste Wilhelm Hofmann, qui devait bientôt s'illustrer par tant d'admirables travaux sur les bases artificielles, publiait son mémoire intitulé : *Études chimiques sur les bases organiques de l'huile de houille*. Il décrivait, sous le nom de *leukol*, la base artificielle de Gerhardt; ce n'est que plus tard que l'identité de ces deux corps fut reconnue.

Une dizaine d'années avant Hofmann, Runge avait déjà fait quelques recherches intéressantes sur le goudron de houille. Il était parvenu à en extraire six corps différents, dont trois étaient doués de propriétés alcalines : le kyanol, le leukol et le pyrrol. En réalité, il n'avait obtenu que des produits impurs, et, n'ayant pas analysé ces composés, son travail fut à peine remarqué.

Reprenant le travail de Runge dans son ensemble, Hofmann retire du goudron de houille :

1° Des huiles volatiles plus légères et plus lourdes que l'eau ;
2° De l'ammoniaque, qui se dégage pendant toute la durée de l'opération ;
3° Un produit noir et poisseux, qui reste dans la cornue.

En étudiant chacun de ces produits séparément, il remarque que c'est surtout dans l'huile pesante que se trouvent concentrées les bases de Runge. Mettant alors à profit les propriétés générales des alcaloïdes, il abandonne le procédé de la distillation, qui est fort pénible, sature l'huile lourde par un courant d'acide chlorhydrique ou simplement avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique, puis décompose les sels formés par la potasse caustique. Il sépare ensuite le kyanol du leukol, en s'appuyant sur l'inégale volatilité de ces

1. *Ann. de chimie et de phys.* t. XVII, 460 ; 3e série.

deux bases. Enfin, ayant obtenu chacune d'elles à l'état de pureté, il les soumet à une étude approfondie.

Il arrive souvent, dans l'histoire des sciences, qu'une découverte ne se fait pas d'un seul coup, mais d'une manière graduelle, en quelque sorte, et que plusieurs savants peuvent revendiquer l'honneur d'y avoir participé. La morphine, citée plus haut en est un exemple. En voici un autre, encore plus remarquable.

Antérieurement aux recherches d'Hofmann, Fritzsche, ayant soumis l'indigo à l'action de la potasse caustique, obtint un acide particulier, l'acide anthranilique, lequel jouit de la singulière propriété de se dédoubler en acide carbonique et en une base huileuse, qui reçut le nom d'*aniline*[1]. Erdmann, à la suite d'un examen plus attentif, émit l'opinion que l'aniline n'était autre chose que la *cristalline*, retirée de l'indigo dès l'année 1826[2] par Unverdorben. Ce n'est pas tout. Zinin, à l'aide d'une réaction extrêmement remarquable, parvint à transformer la nitrobenzine en une base nouvelle, appelée par lui *benzidam*, composé qui, à la suite d'une étude comparative, fut bientôt identifié par Fritzsche avec l'aniline. Enfin, Hofmann, dans un travail d'ensemble, prouva que la cristalline d'Unverdorben, le kyanol de Runge, l'aniline de Fritzsche, le benzidam de Zinin, constituaient un seul et même corps, auquel il convenait de conserver le nom de *cristalline*, en raison de la beauté des cristallisations salines qu'il fournit : « le nom de *kyanol* est mauvais, dit-il, car il a été appliqué à un corps différent et il tire son origine de deux mots, l'un grec (κυανος), l'autre latin (*oleum*); les mots *aniline* et *benzidam* rappellent seulement que la base provient de certaines décompositions. Il faut donc adopter celui de *cristalline*, à moins qus celui de *phénamide* ne soit justifié[3]. » Néanmoins le nom d'aniline a été adopté de préférence et Hofmann en prend volontiers son parti.

Ce que ces nouvelles recherches présentaient surtout d'important, c'est qu'elles mettaient les chimistes en possession d'une méthode générale de préparation des alcalis organiques artificiels. En outre, la méthode de Zinin promettait non seulement d'être féconde, mais elle faisait entrevoir la possibilité de relier les alcaloïdes entre eux, de les classer ; en un mot, de construire ces séries homologues qui ont tant contribué aux progrès de la science chimique. Partant des carbures d'hydrogène, Hofmann et Muspratt découvrirent bientôt la toluidine, l'homologue supérieure de l'aniline ; puis de la nitraniline, ils retirèrent une nouvelle base, l'azophénylamine. De son côté, Nicholson faisait connaître la cumidine.

Poursuivant seul, avec un zèle infatigable, l'étude des bases volatiles, Hofmann imagine de faire réagir le cyanogène sur l'aniline, la toluidine et la cumidine. Contre son attente, il obtient trois nouvelles bases : la cyaniline, la cyanotoluidine et la cyanocumidine. Substituant au cyanogène les bromures, chlorures et iodures de cyanogène, afin de pouvoir éliminer l'hydrogène, dont la place serait remplie par du cyanogène, il obtient, à sa grande surprise, le chlorhydrate d'une nouvelle base, la *mélaniline*, qu'il rapproche de la méla-

1. *Bull, scient. de Saint-Pétersbourg*, t. VII et VIII.
2. *Annalen der chem. und ph.*, t. LIV, 1.
3. *Annalen der chem. und pharm.*, t. XXXVII, 215 ; t. XLIX, 215.

nine de Liebig, susceptible de s'unir directement au cyanogène pour fournir une dicyanomélaniline.

Les recherches d'Hofmann eurent un autre résultat encore plus inattendu : celui de permettre à cet illustre chimiste de généraliser une découverte faite en France vers la même époque.

En soumettant à l'action de la potasse caustique les anciens éthers cyaniques, puis les urées, Wurtz obtint de nouveaux alcaloïdes, dont la découverte avait été annoncée, à 7 années de distance, par Liebig dans les termes suivants :

« Si l'on pouvait substituer à l'amidogène les oxydes de méthyle et d'éthyle, on obtiendrait à coup sûr des corps tout à fait comparables à l'ammoniaque elle-même. » Or, voici comment s'exprime Wurtz dans son beau mémoire :

« On peut remplacer dans l'ammoniaque une molécule d'hydrogène par une molécule d'éthyle, de méthyle ou d'amyle, et on obtient une série de composés qui ont une analogie frappante avec l'ammoniaque elle-même. Ce sont des bases puissantes. Je les désigne sous les noms de *méthylamine*, d'*éthylamine*, d'*amylamine*[1]. »

Si les idées théoriques qui précèdent sont contestables, idées qui, après tout, n'ont pas dirigé Wurtz dans sa découverte, il faut reconnaître toutefois qu'elles ont exercé une grande influence sur les progrès de la science,

En effet, à la nouvelle de la découverte de l'éthylamine, Hofmann se pose la question suivante :

Si un équivalent d'hydrogène est remplaçable par un groupe hydrocarboné, pourquoi le 2e et même le 3e équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque ne jouiraient-ils pas de la même propriété ? Faisant d'abord réagir l'éther bromhydrique sur l'ammoniaque, il obtint successivement l'éthylamine, la diéthylamine et la triéthylamine. Tout autre savant, voyant ses prévisions théoriques réalisées, se fût tenu pour satisfait. Heureusement pour la science, Hofmann n'accordait qu'une confiance limitée aux spéculations qui venaient de lui donner de si beaux résultats. Aussi, prenant avant tout l'expérience pour guide, il fit réagir à nouveau l'éther bromhydrique sur la triéthylamine : quelle ne fut pas sa surprise, lorsqu'il vit qu'il y avait réaction, avec production d'un bromhydrate en cristaux blancs et opaques ! Substituant à l'éther bromhydrique l'éther iodhydrique, il vit la réaction s'effectuer plus rapidement, le mélange étant constitué par un iodure nouveau, l'iodure de tétréthylammonium. Traité par l'oxyde d'argent, cet iodure fournit une base nouvelle, comparable à la potasse caustique, l'oxyde de tétréthylammonium.

Hofmann embrasse d'un seul coup la généralité de la découverte : il combine l'ammoniaque non seulement avec un seul et même alcool, mais avec deux, trois, quatre alcools différents. C'est ainsi qu'en soumettant l'oxyde de méthyldiéthylamylammonium à l'action de la chaleur, il obtient la méthyléthylamylamine ; qu'en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur la diéthylamine, il découvrit l'iodure de phényltriéthylammonium, etc.

On peut donc dire que si les idées théoriques qui ont amené la découverte, non de l'éthylamine ou de l'iodure de tétréthylammonium, mais seulement de

1. *Annales de phys. et de chim.*, t. XXIX, 505, 1850.

la diéthylamine, de la triéthylamine et des corps analogues, doivent être rejetées de la science et tomber dans l'oubli, il n'est pas douteux, d'autre part, que Wurtz et Hofmann, par la découverte des ammoniaques composées, n'aient élevé à la science un monument impérissable. Cette découverte donna à l'histoire des alcaloïdes une impulsion nouvelle, et, en peu de temps, un grand nombre de résultats importants furent obtenus.

Parmi ces nouvelles acquisitions, il faut citer d'abord celles d'Anderson sur les produits de la distillation sèche des matières animales. Il retira de l'huile animale de Dippel, déjà examinée par Unverdorben, la pyridine et la pétinine, la picoline et la lutidine, isomères avec l'aniline et la toluidine[1]. Portant ensuite ses investigations sur l'huile obtenue dans la distillation des os pour la formation du noir, il constata que ce liquide contenait :

1° De la méthylamine;

2° De la propylamine ou un isomère;

3° Les bases de l'huile de Dippel : pyridine, picoline, lutidine.

Vers la même époque, Wertheim trouvait dans la saumure de harengs une base qu'il identifia avec la propylamine. Reprenant ce travail, Hofmann démontra que cette base était de la triméthylamine[2].

Parmi les recherches analogues aux précédentes, on peut encore citer celles de Babo et Hirsbrum sur la sinapine, alcaloïde qui fond vers 120° et qui se décompose à une température plus élevée en fournissant de la méthylamine, accompagnée d'huiles sulfurées. La dicyanocodéine, soumise à l'action des alcalis, engendre, suivant Anderson, de l'ammoniaque, de la méthylamine et de la propylamine; la narcéine et la thébaïne, oxydées par l'acide nitrique, toujours d'après le même savant, conduisent à des résultats analogues. En faisant réagir sur la caféine, soit le chlore (Rochleder), soit la potasse caustique (Wurtz), on obtient encore de la méthylamine, alcaloïde qui se développe même dans le café sous l'influence de la torréfaction.

Un mode curieux de productions d'ammoniaques composées a été trouvé par Gössmann : en distillant du bisulfite d'aldéhyde-ammoniaque avec de l'hydrate de chaux, il obtient de l'éthylamine. Le bisulfite et l'essence d'amandes amères fournissent, dans les mêmes circonstances, de l'amarine et de la lophine.

Parmi les réactions de ce genre, on peut encore rappeler ici celles de Limpricht et de Schwanert sur la leucine et l'alanine. La leucine s'obtient synthétiquement en traitant le valéral-ammoniaque par l'acide cyanhydrique, en présence de l'acide chlorhydrique; soumise à l'action de la chaleur, elle se dédouble en acide carbonique et en amylamine, dédoublement analogue à celui de l'acide anthranilique. Semblablement, l'alanine de Strecker se scinde en acide carbonique et en éthylamine.

Ici viennent prendre place les recherches de Williams Greville sur la cinchonine et la distillation des schistes bitumineux du Dorsetshire.

Ayant soumis à la distillation plusieurs kilogrammes de cinchonine, il obtient dans cette opération au moins sept bases différentes, principalement la lutidine,

1. Edinburg, *Philosophical transactions*, t. XX, p. 2.
2. *Ann. der chem. und pharm.*, t. VII, 116 (nouv. série)

la collidine, la quinoléine, volatiles au-dessous de 250° ; au-dessus de 260° distille une nouvelle base, la lépidine, homologue supérieur de la quinoléine.

A la distillation, les schistes du Dorsetshire abandonnent un grand nombre d'alcaloïdes, que l'on peut diviser en deux groupes :

1° Ceux qui sont solubles dans l'eau et volatils au-dessous de 160°;

2° Ceux qui passent au-dessus de 160°, peu solubles dans l'eau.

L'auteur a pu caractériser la lépidine, la picoline, la lutidine ; enfin, au-dessus de 260°, il a obtenu une base nouvelle, la parvoline.

Ces recherches sont importantes, en ce sens qu'elles complètent la série des bases isomères de l'aniline et de ses homologues, résultats prévus, en quelque sorte, à la suite des travaux d'Hofmann, de Wurtz, d'Anderson.

Nous arrivons maintenant à des découvertes du plus haut intérêt, dues principalement aux belles recherches de Cahours et Hofmann.

Dès l'année 1847, P. Thénard faisait réagir l'éther méthylchlorhydrique sur le phosphure de calcium et obtenait une série de corps correspondant aux composés hydrogénés du phosphore, dans lesquels on pouvait théoriquement admettre que l'hydrogène était remplacé par le méthyle ; substituant l'éther chlorhydrique ordinaire à l'éther méthylchlorhydrique, il fut conduit à des résultats analogues, mais qu'il ne fit que signaler, les expériences étant difficiles à conduire, et même dangereuses à exécuter. Aussi, ces essais passèrent-ils à peu près inaperçus. Les découvertes de Wurtz et d'Hofmann leur donnèrent un relief d'autant plus inattendu que l'obtention de la triéthylstibine et de la triéthylamine permettait enfin de ranger définitivement le phosphore à côté de l'azote et de l'arsenic.

Ces considérations théoriques engagèrent Cahours et Hofmann à reprendre en commun l'étude des composés organiques du phosphore, étude à peine ébauchée par P. Thénard.

Remplaçant d'abord l'éther méthylchlorhydrique, qui est gazeux et difficile à manier, par l'éther méthyliodhydrique, et substituant au phosphure de calcinm le phosphore de sodium, qui s'obtient par combinaison directe, les deux savants constatèrent que, dans ces nouvelles conditions, trois corps au moins prenaient naissance :

1° Un liquide très inflammable analogue au cacodyle ;

2° Un liquide très volatil, moins inflammable que le précédent, ayant une composition analogue à la triméthylamine et à la triméthylstibine;

3° Un corps solide, magnifiquement cristallisé, de la nature de l'iodure de tétraméthylammonium [1].

Abandonnaut cette première méthode de préparation, déjà plus commode que celle de Thénard, mais encore d'une exécution difficile, Cahours et Hofmann imaginent de faire réagir le perchlorure de phosphore sur le zinc-méthyle : il se forme alors un composé particulier, qui abandonne, par distillation avec la potasse, de la triméthylphosphine. Le zinc-éthyle étant substitué au zinc-méthyle, on recueille de la triéthylphosphine. Cette dernière, attaquée par l'éther iodhydrique, donne de l'iodure de phosphéthylium, que l'oxyde d'argent

1. *Annales de chim. et de phys.*, t. XXXI, p. 3, 1857.

transforme à son tour en oxyde de phosphéthylium, c'est-à-dire en un composé qui ne diffère de l'oxyde de tétréthylammonium qu'en ce que l'azote y est remplacé par du phosphore.

Ainsi, l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine jouent un rôle analogue en chimie organique. Mais tandis que les composés phosphorés sont encore basiques, ceux de l'arsenic et de l'antimoine ne s'unissent plus aux acides et doivent être considérés comme de véritables radicaux organiques, puisqu'ils s'unissent directement à l'oxygène, au chlore, au brome, à l'iode, au soufre. Il y a plus, la triéthylphosphine participe jusqu'à un certain point des propriétés des radicaux métalliques, et on peut dire que les dérivés phosphorés établissent le passage entre les éthers ammoniacaux et les radicaux organo-métalliques. On n'insistera pas davantage sur ces dérivés, qui seront étudiés avec les radicaux métalliques[1]. Disons cependant que les bases phosphorées ont été étudiées par Hofmann avec une rare sagacité dans une suite de mémoires ayant pour titre : *Faits pour servir à l'histoire des bases phosphorées*[2].

La découverte des bases phosphorées acheva de donner à l'histoire des monamines toute sa généralité.

La question semblait donc épuisée, ou du moins menaçait de ne plus présenter qu'un intérêt secondaire, quand Hofmann eut l'heureuse idée d'examiner l'action du chloroforme sur l'aniline, nouvelles recherches qui conduisirent à la découverte des diamines, des triamines, et, en général, des polyammoniaques.

En réagissant sur l'aniline dans un tube scellé, le chloroforme engendre le chlorhydrate d'une base nouvelle, insoluble dans l'eau, la formyldiphényldiamine[3].

Par l'action du chlorure d'éthylène sur l'ammoniaque, Natanson avait déjà obtenu antérieurement l'oxyde d'acétylammonium, lequel, perdant de l'eau à la distillation, donne naissance à un alcali nouveau, l'acétylamine. L'aniline, substituée à l'ammoniaque, fournit de l'acétylaniline. Hofmann reprend cette dernière expérience, mais en substituant à la liqueur des Hollandais le bromure d'éthylène : quel n'est pas son étonnement d'obtenir trois bases nouvelles, dont la plus importante, l'éthylènephénylamine, diffère totalement de l'acétylaniline! En effet, cette base est sans action sur le bromure d'éthylène, et comme elle ne se combine qu'avec un seul équivalent d'éther méthyliodhydrique, il convient de doubler sa formule, ce qui en fait une diamine, la diéthylènediphényldiamine. D'ailleurs, tandis que les dérivés monoammoniacaux de l'aniline sont tous volatils, la nouvelle base ne peut se volatiliser sans décomposition, se rapprochant par là de la mélaniline et de la formyldiphényldiamine, qui sont des diamines bien caractérisées.

Le chlorure de carbone attaque aussi l'aniline vers 180° et cette réaction conduit à des résultats analogues aux précédents. On obtient une base nouvelle, la cyanotriphényldiamine, corps analogue à la mélaniline. A la suite de ces

1. *Encyclopédie chimique*, t. VIII de la *Chimie organique*. p. 293.
2. *Ann. de phys. et chim.*, t. LXII, 585, 1861 ; t. LXIII, 257; t. LXIV, 110.
3. Même recueil, t. LIV, 197, 3e série.

belles recherches, Hofmann admet dans la série phénylique quatre diamines bien caractérisées :

1° La diéthylènediphényldiamine ;
2° La formyldiphényldiamine ;
3° La cyanodiphényldiamine (mélaniline) ;
4° La cyanotriphényldiamine.

Les expériences précédentes portant sur une monamine de la série aromatique, il était intéressant d'exécuter des essais analogues sur les monamines des alcools de la série grasse.

Comme la triméthylamine est facile à obtenir, Hofmann fit d'abord réagir cet alcali tertiaire sur le bromure d'éthylène, en présence de l'éther. L'attaque commence à la température ordinaire ; mais, chose remarquable, ces deux corps se combinent purement et simplement, et le brome existe dans le produit cristallin qui en résulte sous deux formes différentes, puisque la moitié seulement de ce métalloïde peut être éliminée par les sels d'argent. Néanmoins, tout le brome est éliminé par l'oxyde d'argent, et on obtient une base oxygénée nouvelle, l'hydrate d'oxyde de triméthylvinylammonium.

Poursuivant leurs recherches dans la même direction, Cloëz et Hofmann ont fait connaître l'éthylènediamine, la diéthylènediamine, la triéthylènediamine, corps analogues à la diéthylamine et à la triéthylamine, et que l'on peut considérer comme les ammoniaques composées du glycol.

Dans le même ordre d'idées, citons encore les recherches de Maxwel Simpson, de Fittig, et surtout celles de Wurtz.

Traitant le tribromure d'allyle par l'ammoniaque, Maxwell Simpson obtient le bromhydrate d'une base nouvelle, la dibromallylamine, composé qui réagit sur l'éther bromhydrique pour engendrer une base éthylée, l éthyldibromallylammoniaque. En remplaçant le tribromure d'allyle de Wurtz par la trichlorhydrine, on donne naissance, suivant Engler, à la dichlorallylamine. Dans l'espoir d'arriver à la diallylamine, on a essayé l'action de l'hydrogène naissant, mais sans résultat.

D'après Pfeiffer et Fittig, lorsqu'on chauffe le tétrachlorure de glycide avec une solution alcoolique saturée de gaz ammoniaque, il se forme une base volatile, la diallylamine tétrachlorée. Suivant Fleischer, le toluène chloré attaque l'aniline pour former un isomère de la phényltoluylamine d'Hofmann. Tous ces faits rentrent dans l'histoire des monamines. En voici d'autres encore plus curieux et plus inattendus.

Wurtz a observé « que l'oxyde d'éthylène et l'ammoniaque s'unissent directement, avec dégagement de chaleur, pour former des bases oxygénées, qui possèdent une constitution particulière[1]. »

On obtient ainsi deux bases, qui résultent de l'addition des éléments de l'ammoniaque avec deux et trois molécules d'oxyde d'éthylène, sans qu'il y ait élimination des éléments de l'eau : la dioxyéthylénamine et la trioxyéthylénamine. La combinaison avec un seul équivalent d'oxyde n'a pas été obtenue par ce moyen,

1. *Leçons de la Société chimique de Paris*, 1860, p. 136 et 137.

mais on obtient l'hydrate d'oxyéthylammonium en attaquant l'ammoniaque par le glycol chlorhydrique. Wurtz fait remarquer « que ces bases oxyéthyléniques « diffèrent notablement, quant à leur mode de formation et à leur constitu- « tion, des bases artificielles actuellement connues, et qu'elles constituent un « nouveau type auquel on pourra sans doute rattacher par la suite un certain « nombre d'alcalis organiques naturels. » Mais revenons aux dérivés de l'aniline.

On a vu précédemment qu'en traitant l'aniline par le perchlorure de carbone, on obtient la cyanotriphényldiamine. Indépendamment de cette base, il s'en forme de nouvelles, notamment un composé qui possède en solution une magnifique couleur rouge. Cette observation, faite en 1858 par Hofmann, est la première de ce genre dans la série aromatique. La difficulté d'obtenir un produit suffisamment pur pour l'analyse fit ajourner l'examen de ce composé. On était alors bien loin de soupçonner que l'aniline et ses homologues étaient susceptibles de fournir des matières colorantes d'une richesse incomparable, et cependant cette découverte était proche. En effet, des industriels français, Renard frères et Franck, obtinrent en 1859 le même produit, et cela d'une manière beaucoup plus facile, en faisant réagir sur l'aniline commerciale le perchlorure d'étain. Les échantillons de ce nouveau produit, nommé *fuschine*, ayant été remis à Béchamp, ce dernier avança :

1° Que la réaction s'accomplit, dans tous les cas, sans perte de poids, sous l'influence d'un grand nombre de sels à bases réductibles;

2° Que l'acide du composé métallique n'entre pas dans la génération de la fuschine[1].

Cependant Béchamp n'obtint pas la base à l'état de pureté et ne put en déterminer la formule. E. Kopp, dans une notice sur le rouge d'aniline, n'est pas plus heureux, car il assimile la fuschine à une trianiline mononitrée.

Hofmann reprend cette étude, et, afin de rappeler l'origine de la nouvelle base, il substitue à la dénomination de *roséine*, proposée par Nicholson, celle de *rosaniline*. Il observe, chose remarquable, qu'en traitant l'acétate de rosaniline par l'ammoniaque, on précipite des aiguilles blanches, parfaitement incolores, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau et même dans l'alcool, devenant rapidement roses, puis d'un rouge foncé à l'air, sans changer notablement de poids. Ces cristaux constituent une triamine triacide, la rosaniline.

Traitée par l'hydrogène naissant, par l'acide sulfhydrique ou mieux par le sulfhydrate d'ammoniaque, la rosaniline se convertit en une nouvelle triamine, la *leukaline*, par simple fixation de deux équivalents d'hydrogène. Ces deux substances azotées, leukaline et rosaniline, présentent donc entre elles la même relation que celle qui existe entre l'indigo blanc et l'indigo bleu.

Tout en établissant la formule de la rosaniline, Hofmann s'abstient prudemment d'en donner une formule rationnelle. Il fait seulement observer que la leukaline se transforme par les agents oxydants en rosaniline, et que celle-ci se change à son tour en une poudre brune; qu'enfin, ces deux bases doivent être considérées comme les types de deux séries de matières colorantes.

1. *Ann. phys. et chim.*, t. LIX, 576, 1860.

La constitution de la rosaniline a été l'objet de nombreux travaux. Il a été démontré que l'aniline pure est incapable de donner naissance, dans les circonstances ordinaires, à la rosaniline; qu'il en est de même de la toluidine pure, mais qu'il en est tout autrement lorsqu'on opère sur un mélange de ces deux bases artificielles. (Hofmann.)

Lorsqu'on traite les sels de rosaniline par divers réactifs, on obtient des teintes de bleu, de violet, de noir, de gris, etc. Parmi ces nouveaux composés, il faut surtout citer les combinaisons de la rosaniline avec les aldéhydes. Au surplus, les aldéhydes se combinent également avec d'autres alcaloïdes, par exemple avec les monamines pour donner naissance à des diamines nouvelles. C'est ainsi que la toluylènedibenzyldiamine se transforme en amarine, sous la seule influence de la chaleur; que la combinaison d'aldéhyde et de sulfite d'aniline donne, dans le smêmes circonstances, la diéthylidènediphénamine, etc. C'est ici le cas de rappeler que l'ammoniaque elle-même est susceptible d'engendrer des combinaisons analogues: d'après Claus, l'acroléineammoniaque fournit à la distillation, et par déshydratation, une base nouvelle; il en est de même, suivant Erdmann, du valéralammoniaque, chauffé à 130°, etc.

L'aniline et la toluidine ne sont pas les seules bases susceptibles d'engendrer des matières colorantes. En effet, dès l'année 1850, Piria oxydait de la naphtylamine et obtenait une matière colorante violette. D'un autre côté, d'après Gottlieb, la dinitrophénylamine, bouillie avec du sulfhydrate d'ammonium, fournit une eau d'un rouge cramoisi magnifique, dû à la présence de la nitrophénylènediamine. Fait-on réagir la soude sur la lépidine et sur la leukaline, ou mieux sur un mélange de ces deux bases, préalablement traitées par l'éther amyliodhydrique, on voit se produire une belle matière colorante bleue, qui a reçu le nom de *cyanine*, base peu stable qui se modifie sous la seule influence de la lumière et dont la solution alcoolique, décolorée par l'ozone, prend une belle couleur rouge à la lumière. (Schœnbein.)

On voit, d'après les exemples qui précèdent, que la formation de dérivés colorés paraît constituer l'un des caractères distinctifs de plusieurs alcaloïdes. Ne sait-on pas, d'ailleurs, que la plupart des alcaloïdes naturels, soumis à des réactions oxydantes, fournissent des solutions diversement colorées? Faites passer un courant dans un sel acide de brucine, et le soluté prend immédiatement une couleur rouge sang (Bourgoin). Dans les mêmes conditions, une solution acidulée d'un sel de quinine devient rouge; un soluté de codéine prend une teinte jaune, qui passe rapidement au jaune orangé, etc.

On a pu remarquer que les alcalis organiques qui précèdent proviennent surtout des végétaux ou ont été formés artificiellement dans les laboratoires. Il en existe d'autres qui ont été retirés des tissus ou des liquides de l'économie vivante.

Dès l'année 1865, dans le cours de mes recherches sur le cerveau, j'ai observé la présence d'un alcaloïde; je me proposais de revenir sur ce point lorsque parurent sur ce sujet les recherches de Liebreich et Baeyer, en Allemagne. Le corps en question n'était autre chose que la *névrine*; il a été identifié par Dybowsky avec la *choline* de Strecker; par Claus et Keesé, avec la *sinkaline*, qui est, comme on sait, un dérivé de la sinapine. En somme, la névrine est l'hy-

drate d'oxéthyltriméthylammonium, dont la synthèse a été faite par Wurtz, en traitant le glycol monochlorhydrique par la triméthylamine.

La guanine, découverte dans le guano par Unger, traitée par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, fournit une base à réaction fortement alcaline, la *guanidine*. Hofmann a fait la synthèse de cette dernière en traitant une solution alcoolique de chloropirine par l'ammoniaque. On l'obtient encore en attaquant par l'ammoniaque l'orthocarbonate d'éthyle de Bassett.

Suivant Oser, un alcaloïde prend naissance pendant la fermentation alcoolique du sucre par la levure de bière. Enfin, dans la putréfaction d'une foule de substances organiques, notamment des matières albuminoïdes, de la chaire musculaire, etc., il se forme une série d'alcaloïdes qui ont d'abord été signalés par Selmi, puis étudiés par Schwanert, Liebermann, Bouchard, Boutmy, Étard et Gautier. L'histoire de ces *alcaloïdes de la putréfaction* est encore entourée d'obscurités, bien qu'il soit probable que la plupart d'entre eux appartiennent à la série pyridique. (Voir Encyclopédie chimique, *Alcalis organiques* par Chastaing, p. 607.)

La synthèse des alcalis organiques est encore peu avancée ; mais on remarquera qu'elle ne peut être tentée, avec quelques chances de succès, qu'autant qu'on connaîtra exactement les produits de dédoublement de ces corps et qu'on sera parfaitement fixé sur la nature de leurs fonctions chimiques. Or, sous ce rapport, la découverte des alcools polyatomiques a singulièrement éclairé la constitution d'un certain nombre de corps azotés, restés jusque là en dehors de toute classification. Tel est le cas de ces bases artificielles, neutres ou à peu près vis-à-vis des réactifs colorés, et jouissant cependant de la double propriété de s'unir avec les acides pour engendrer des sels, et avec les bases pour donner naissance à des dérivés métalliques. La raison en est simple. Soit le glycocolle, par exemple : dérivant d'un alcool diatomique dans lequel l'une des fonctions alcool est remplacée par une fonction acide, l'autre par une fonction alcali, ce corps est doué de deux fonctions qui paraissent incompatibles, mais qui existent en puissance dans la molécule et se superposent, sans se confondre ou se neutraliser vis-à-vis des acides et des bases :

Glycol.	$C^4H^6O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$
Acide glycollique.	$C^4H^4O^6 = C^4H^2(H^2O^2)(O^4)$
Glycocolle.	$C^4H^5AzO^4 = C^4H^2(AzH^3)(O^4)$

Les nombreuses recherches qui ont été entreprises dans ces dernières années sur les corps qui appartiennent aux séries pyridiques et quinoléine permettent d'entrevoir la synthèse prochaine des alcalis naturels, comme ceux qui sont contenus dans les strychnos, dans les écorces de quinquina, etc. Malheureusement, ces alcalis ont des formules compliquées, et il est difficile de mettre en évidence leurs véritables générateurs ; toutefois, la synthèse récente de l'atropine par Ladenburg légitime de telles espérances.

Dans ces dernières années, les alcaloïdes artificiels ont été étudiés par plusieurs chimistes et des séries nouvelles ont été caractérisées, notamment les suivantes :

Les hydrazines de Fischer, dérivés diazoïques qui jouent le rôle d'alcalis ;

Les carbylamines ou nitriles formiques des ammoniaques composées ;

Les amidines, bases qui dérivent des composés amidés ;

Les guanamines, découvertes par Nencki, en soumettant à la distillation les sels que forme la guanidine avec les acides de la série grasse.

Ces nouveaux dérivés pyridiques et quinoléiques ont été étudiés surtout par Œschner de Conninck, etc.

Notons enfin les recherches qui ont été faites sur la chaleur de combustion ou de neutralisation des bases organiques artificielles par Thomsen, Berthelot et Louguinine.

C'est ainsi qu'il résulte des recherches de Louguinine que la chaleur dégagée dans la combinaison de l'acide chlorhydrique avec les bases du groupe de l'aniline diminue lorsqu'un équivalent d'hydrogène est remplacé par du chlore ou de la vapeur nitreuse, les bases substituées étant plus faibles que leur générateur :

Chaleurs dégagées dans la combinaison avec HCl
(Base, acide et sels dissous) :

Aniline.	7 calories	442
Paratoluidine.	8 »	238
Parachloraniline.	7 »	198
Métachloraniline.	6 »	606
Orthochloraniline.	6 »	274
Paranitraniline.	1 »	811

Ainsi, la paratoluidine dissoute est une base plus énergique que l'aniline, et l'introduction dans ce molécule du groupe (AzO^4), à la place d'un équivalent d'hydrogène, produit beaucoup plus d'effet, pour diminuer l'énergie de la base, que l'introduction d'une quantité équivalente de chlore. On conçoit combien les observations de ce genre sont précieuses au point de vue de la statique chimique des alcalis organiques.

Dans les pages qui précèdent, on a tracé un tableau aussi exact que possible de la découverte des alcalis organiques artificiels. On a dû, chemin faisant, parler évidemment de leur classification et des méthodes générales de préparation. Il convient maintenant de revenir sur ces deux derniers points et de les préciser.

Au point de vue de leur préparation, on peut diviser assez exactement tous les alcaloïdes en deux séries: les alcalis naturels et les alcalis artificiels. Mais il est bon de remarquer que les caractères distinctifs qui séparent ces deux classes tendent de plus en plus à s'effacer et que tous ces corps ne formeront probablement bientôt qu'un seul et même groupe, dès qu'on pourra reproduire synthétiquement les principaux alcaloïdes naturels. Un pas a déjà été fait dans cette voie. C'est ainsi que la *bétaïne* a été préparée en 1870 par Liebreich, avant d'avoir été trouvée dans la betterave ; que la *muscarine* a été reproduite en 1879 par Schmiedeberg et Hartnack. D'un autre côté, Volhard, en 1862, et Wurtz en 1867, ont fait la synthèse totale, le premier de la sarcosine, le second de la névrine, alcalis d'origine animale.

Au point de vue de leur classification, on peut diviser les alcaloïdes artificiels

en trois sections, suivant qu'ils dérivent des alcools monoatomiques, des alcools polyatomiques ou des aldéhydes. On a vu plus haut, en effet, que la découverte des alcools polyatomiques, à partir du glycol, a donné une nouvelle impulsion à l'histoire des alcaloïdes en conduisant à la découverte des polyamines et à celle des alcalis à fonction mixte, comme la névrine, la glycollamine, l'alamine, la leucine, les oxybenzamines, etc.

I

ALCALIS DÉRIVÉS DES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

En général, l'ammoniaque peut s'unir avec une, deux, trois, quatre molécules d'un alcool monoatomique, avec séparation d'une, deux, trois ou quatre molécules d'eau.

Lorsque les deux corps s'unissent à équivalents égaux, avec séparation d'une molécule d'eau, on obtient un *alcali primaire*.

Soit la série $C^{2n}H^{2n}(H^2O^2)$.

Chacun de ces alcools s'unira avec l'ammoniaque, celle-ci se substituant aux éléments de l'eau :

$$C^{2n}H^{2n}(H^2O^2) + AzH^3 = H^2O^2 + C^{2n}H^{2n}(AzH^3);$$

dernière formule que l'on peut écrire :

$$C^{2n}H^{2n+1}(AzH^2);$$

ou encore :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{2n}H^{2n+1} \\ H \\ H \end{array} \right.$$

les atomistes admettant, dans ce dernier cas, qu'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque a été remplacé par un radical alcoolique.

La classification des alcalis primaires répond à celle des alcools, c'est-à-dire qu'on peut les diviser en familles, d'après le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène. Voici cette classification, avec l'indication des termes les plus importants :

ALCALIS PRIMAIRES.

1re *Famille* : $C^{2n}H^{2n+3}Az$.

Méthylamine.	$C^2H^2(AzH^3) = C^2H^5Az$
Éthylamine.	$C^4H^4(AzH^3) = C^4H^7Az$
Propylamine.	$C^6H^6(AzH^3) = C^6H^9Az$
Butylamine.	$C^8H^8(AzH^3) = C^8H^{11}Az$
Amylamine.	$C^{10}H^{10}(AzH^3) = C^{10}H^{13}Az$
Caprylamine.	$C^{16}H^{16}(AzH^3) = C^{16}H^{19}Az$
Éthalamine.	$C^{32}H^{32}(AzH^3) = C^{32}H^{35}Az$

Ajoutons que les divers alcools monoatomiques isomères, dits primaires, secondaires, tertiaires, engendrent des alcalis isomères ; par conséquent, le nombre des alcalis correspondant à chacune des formules ci-dessus pourra être d'autant plus considérable par le poids moléculaire de l'alcool sera plus élevé. Par exemple, on connaît quatre alcools butyliques : quatre corps peuvent donc répondre à la formule

$$C^8H^{11}Az.$$

2e *Famille :* $C^{2n}H^{2n+1}Az$.

Acétylamine.	$C^4H^2(AzH^3) = C^4H^5Az$
Allylamine.	$C^6H^4(AzH^3) = C^6H^7Az$

3e *Famille :* $C^{2n}H^{2n-1}Az$

4e *Famille :* $C^{2n}H^{2n-3}Az$

5e *Famille :* $C^{2n}H^{2n-5}Az$

Phénylamine ou Aniline.	$C^{12}H^4\ (AzH^3) = C^{12}H^7\ Az$
Benzylamine, Toluidine et isomères. . . .	$C^{14}H^6\ (AzH^3) = C^{14}H^9\ Az$
Xylidamine et isomères.	$C^{16}H^8\ (AzH^3) = C^{16}H^{11}Az$
Cumolamine et isomères.	$C^{18}H^{10}(AzH^3) = C^{18}H^{13}Az$

Les isoméries sont dues ici à ce que les phénols et les alcools isomériques fournissent des alcalis isomères. En outre, il existe les alcalis de même composition, dérivés d'un carbure complexe, suivant que la substitution de l'ammoniaque à une molécule d'hydrogène porte sur l'un ou l'autre des carbures simples générateurs. Par exemple, la méthyléthylbenzine, ayant pour formule rationnelle

$$C^{12}H^4(C^4H^4[C^2H^4]),$$

pourra engendrer trois alcalis isomères, suivant que l'attaque porte sur le résidu méthylénique, éthylénique ou benzénique.

Lorsqu'il s'agit d'un carbure dont les générateurs sont les mêmes, comme la benzine,

$$C^{12}H^6 = C^4H^2(C^4H^2[C^4H^2]),$$

il semble, au premier abord, qu'il ne puisse exister qu'un seul dérivé. Mais deux réactions successives peuvent attaquer, soit la même molécule d'acétylène dans la benzine, soit deux molécules différentes ; et ces dernières peuvent être juxtaposées, ou séparées l'une de l'autre par une troisième molécule : de là trois corps isomères qui s'observent souvent dans la série aromatique, genres d'isoméries de position, définis par les mots *ortho*, *méta* et *para*. De fait, les alcalis dérivés de la benzine par deux réactions successives présentent ce genre d'isoméries.

6e *Famille :* $C^{2n}H^{2n-7}Az$:

Phtalidamine.	$C^{16}H^6(AzH^3) = C^{16}H^9Az.$

7e *Famille :* $C^{2n}H^{2n-9}Az.$

8e *Famille :* $C^{2n}H^{2n-11}Az.$

Naphtalamine	$C^{20}H^6(AzH^3) = C^{20}H^9Az.$

Tous les alcalis qui précèdent jouissent d'une propriété commune et fondamentale : ils s'unissent intégralement aux acides, hydracides ou oxacides, à la manière de l'ammoniaque, pour former des sels définis. Par exemple, à l'acétate d'ammoniaque et au chlorhydrate de méthylamine répondent l'acétate et le chlorhydrate d'éthylamine :

$$C^4H^4O^4,AzH^3 \ldots\ldots\ldots \quad C^4H^4O^4.C^4H^7Az$$
$$HCl,AzH^3 \ldots\ldots\ldots \quad HCl,C^4H^7Az$$

Ces alcalis primaires prennent naissance :

1° Lorsqu'on attaque par la potasse les anciens éthers cyaniques, c'est-à-dire les éthers d'un dérivé amidé de l'acide carbonique, on recueille le produit dans de l'acide chlorhydrique, d'où l'on extrait l'alcaloïde à la manière de l'ammoniaque. (Wurtz) :

$$C^4H^4(C^2AzHO^2) + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + C^4H^4(AzH^3);$$

2° En traitant par l'ammoniaque, à 100°, les éthers à hydracide (Hofmann):

$$C^4H^4(HI) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3),HI;$$

ou encore, les éthers nitriques (Juncadella), ou même les acides éthylsulfuriques. (Berthelot.) On remarquera que ces réactions sont différentes de celles fournies dans les mêmes conditions pour les éthers à acides organiques.

3° Par l'action de l'hydrogène naissant sur les nitriles (Mendius). Ainsi, l'acétonitrile est transformé en éthylamine :

$$C^4H^3Az + 2H^2 = C^4H^7Az.$$

Ces trois premiers procédés sont généraux et s'appliquent à tous les alcools.

4° En attaquant les carbures d'hydrogène nitrés par les agents réducteurs (Zinin), tels que le sulfhydrate d'ammoniaque, l'amalgame de sodium, l'acide iodhydrique, le fer et l'acide acétique, etc., dans ce cas, on change les éléments nitreux en ceux de l'ammoniaque :

Benzine.	$C^{12}H^6$	$= C^{12}H^4(H^2)$
Nitrobenzine.	$C^{12}H^5AzO^4$	$= C^{12}H^4(AzHO^4)$
Aniline.	$C^{12}H^7Az$	$= C^{12}H^4(AzH^3)$

On a donc la réaction suivante :

$$C^{12}H^5(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{12}H^7Az.$$

Le procédé de Zinin s'applique aux alcools de la série aromatique et aux autres séries encore moins hydrogénées. Il arrive parfois qu'il se produit un alcali isomère avec ceux que l'on obtient avec les méthodes précédentes. (Cannizzaro.)

5° En chauffant à une haute température l'alcool avec le chlorhydrate d'ammoniaque, ou les sels analogues (Berthelot) :

$$C^4H^4(H^2O^2) + HCl,AzH^3 = H^2O^2 + C^4H^4(AzH^3),HCl.$$

6° En transformant un carbure d'hydrogène en un dérivé chloré, qui soit identique avec un éther chlorhydrique, puis en attaquant ce dernier par l'ammoniaque :

Formène.	$C^2H^4 = C^2H^2(H^2)$
Formène monochloré . .	$C^2H^3(Cl) = C^2H^2(HCl)$
Alcali	$C^2H^5Az = C^2H^2(AzH^3)$.

7° En soumettant à l'action du courant électrique un alcaloïde naturel, en solution acide. (Bourgoin.)

8° En distillant des substances azotées, soit seules, soit en présence de la potasse ou de la chaux. C'est ainsi que la caféine, bouillie avec un soluté de potasse caustique, fournit de la méthylamine; la codéine, un mélange de méthylamine et d'éthylamine. Chauffée à 250° avec de la potasse caustique, la narcotine donne un produit alcalin qui contient, d'après Wertheim, de la méthylamine et de la propylamine.

Un alcali primaire étant donné, on revient au carbure générateur et à l'ammoniaque en le traitant par l'acide iodhydrique concentré, à une température de 280° (Berthelot). C'est ainsi que l'aniline, dans ces conditions, reproduit la benzine :

$$C^{12}H^4(AzH^3) + H^2 = C^{12}H^4(H^2) + AzH^3.$$

On peut aussi reproduire l'alcool générateur, à l'état d'éther nitreux, en attaquant l'alcali par l'acide nitreux (Hofmann) ; l'éthylamine se transforme en eau, azote et éther nitreux, lorsqu'on la soumet à l'action de l'acide nitreux :

$$C^4H^4(AzH^3) + 2AzO^3HO = Az^2 + 2H^2O^2 + C^4H^4(AzHO^4).$$

ALCALIS SECONDAIRES

Ils résultent de l'union d'une molécule d'ammoniaque avec deux molécules d'alcool, et élimination de deux molécules d'eau. On peut aussi les considérer comme résultant de la substitution des éléments d'une molécule d'eau dans un alcool par un alcali primaire, au lieu d'opérer cette substitution par l'ammoniaque.

Par exemple, l'équation génératrice, qui répond à la formation de la diéthylamine, est la suivante :

$$2C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3 = 2H^2O^2 + AzH^3.2C^4H^4 ;$$

ou, si l'on veut :

$$C^4H^4(AzH^3) + C^4H^4(H^2O^2) = H^2O^2 + C^4H^4(C^4H^7Az).$$

Les deux molécules alcooliques peuvent être identiques, comme ci-dessus, ou dissemblables, comme dans le cas de la méthyléthylamine :

$$C^2H^2(H^2O^2) + C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3 = 2H^2O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} AzH^3 ;$$

La méthyléthylamine peut être considérée comme de l'alcool méthylique,

dans lequel les éléments de l'eau ont été remplacés par ceux de l'éthylamine, jouant le même rôle que l'ammoniaque :

$$C^6H^9Az = C^2H^2(C^4H^7Az)$$

ou comme de l'alcool ordinaire dans lequel les éléments de l'eau ont été remplacés par de la méthylamine :

$$C^6H^9Az = C^4H^4(C^2H^5Az).$$

Enfin, on peut encore adopter la formule rationnelle suivante :

$$C^6H^9Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ H. \end{matrix} \right.$$

Comme les alcalis primaires, les alcalis secondaires donnent avec les acides des sels comparables aux sels ammoniacaux :

$$C^4H^4(C^2H^5Az),HCl \; ; \; C^4H^4(C^2H^5Az),C^4H^4O^4 \text{ etc.}$$

Ils prennent naissance dans l'attaque des éthers à hydracide par les alcalis primaires (Hofmann) :

$$C^2H^2(HI) + C^4H^7Az = C^2H^2(C^4H^7Az),HI.$$

On les obtient encore en traitant les alcools par les chlorhydrates des alcalis primaires :

$$C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^7A^7Az.HCl = C^4H^4(C^4H^7Az),HCl + H^2O^2.$$

Chauffés à 280° avec de l'acide iodhydrique concentré, les alcalis secondaires reproduisent les deux carbures générateurs des alcools correspondants. Par exemple, la méthyléthylamine engendre du formène et de l'hydrure d'éthylène :

$$C^2H^2(C^4H^7Az) + 2H^2 = C^2H^4 + C^4H^6 + AzH^3.$$

ALCALIS TERTIAIRES

En répétant une troisième fois la réaction fondamentale, c'est-à-dire en remplaçant les éléments de l'eau par ceux d'un alcali secondaire, on obtiendra un *alcali tertiaire*. Par exemple, en combinant l'alcool éthylique avec la diéthylamine, on aura la triéthylamine :

Alcool.	$C^4H^4(H^2O^2)$
Diéthylamine	$C^4H^4(C^4H^7Az) = C^8H^{11}Az$
Triéthylamine. . . .	$C^4H^4(C^8H^{11}Az) = C^{12}H^{15}Az.$

Un alcali tertiaire dérive donc de trois molécules d'alcool, les trois molécules pouvant être identiques, comme dans le cas précédent :

$$3C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3 = 3H^2O^2 + AzH^3 \left\{ \begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix} \right.$$

ou pouvant être dissemblables, comme dans les exemples suivants :

Méthyldiéthylamine :

$$\left. \begin{matrix} C^2H^2 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix} \right\} AzH^3;$$

Méthyléthylpropylamine :

$$\left. \begin{matrix} C^2H^2 \\ C^4H^4 \\ C^6H^6 \end{matrix} \right\} AzH^3;$$

dernière formule qu'on peut aussi écrire ainsi qu'il suit :

$$Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^6H^7. \end{matrix} \right.$$

Les alcalis tertiaires prennent naissance dans la décomposition par la chaleur des alcalis de la quatrième espèce (Hofmann). C'est ainsi que l'hydrate de méthyltriéthylammonium fournit à la distillation de l'eau, de l'éthylène et de la méthyldiéthylamine :

$$C^2H^2(C^4H^4)^3AzH^4O,HO = C^2H^2(C^4H^4)^2AzH^3 + C^4H^4 + H^2O^2.$$

Ils se forment encore par l'action d'un alcool sodé sur un éther cyanique. (Hofmann.)

Traités par l'acide iodhydrique concentré, à la température de 280°, ils reproduisent les carbures qui correspondent aux alcools générateurs.

ALCALIS DE LA QUATRIÈME ESPÈCE.

La réaction fondamentale, répétée une quatrième fois, s'effectue encore. Il en résulte, cette fois, des alcalis oxygénés fort différents de ceux qui précèdent. Traite-t-on la triéthylamine par l'éther éthyliodhydrique, la combinaison est intégrale :

$$(C^4H^4)^3AzH^3 + C^4H^4(HI) = (C^4H^4)^4AzH^3,HI.$$

Le produit ainsi obtenu est l'iodhydrate d'un alcali fixe et oxygéné. En effet, ce sel n'est pas décomposé par les alcalis, comme les trois iodhydrates formés dans les réactions précédentes. Cependant, traité par l'oxyde d'argent, il perd son iode pour donner une base oxygénée, l'*oxyde de tétréthylammonium* :

$$(^4H^4)^4AzH^3,HI + AgO.HO = AgI + (C^4H^4)^4AzH^4O,HO.$$

Ainsi, cette base ne dérive plus de l'ammoniaque, comme les trois premières,

mais de l'*oxyde d'ammonium*, AzH^4O,HO, cet oxyde étant combiné avec 4 molécules d'alcool, et élimination de quatre molécules d'eau :

$$4C^4H^4(H^2O^2) + AzH^4O,HO = 4H^2O^2 + (C^4H^4)^4AzH^4O.HO\,;$$

c'est-à-dire :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (AzH^4O,HO).$$

On peut aussi admettre la formule suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} AzHO^2\text{; en atomes : } \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Az.OH,$$

l'oxyde de tétréthylammonium étant, dans cette dernière formule, de l'oxyde d'ammonium, dans lequel les quatre atomes d'hydrogène ont été remplacés par les quatre groupes hypothétiques C^2H^5.

Au lieu de quatre molécules alcooliques identiques, on peut unir l'oxyde d'ammonium avec deux, trois, ou même quatre alcools différents, ce qui donne naissance à une multitude de bases organiques, appartenant toutes au même type chimique.

Tous ces oxydes sont fixes, très solubles dans l'eau, à la manière de la potasse, parfois déliquescents, caustiques, très avides d'acide carbonique, car ils attirent celui qui est contenu dans l'air. Ils s'unissent aux acides à la manière de la potasse, c'est-à-dire en perdant une molécule d'eau :

$$(C^4H^4)^4AzH^4O.HO + HCl = H^2O^2 + (C^4H^4)^4AzH^4Cl.$$

Soumis à l'action de la chaleur, ils ne peuvent se volatiliser sans décomposition : ils fournissent de l'eau, un carbure et un alcali tertiaire. Leurs sels se comportent d'une manière analogue. C'est ainsi que l'iodure de tétréthylammonium engendre de la triéthylamine et de l'éther éthyliodhydrique :

$$C^{16}H^{20}AzI = C^4H^4(HI) + (C^4H^4)^3AzH^3.$$

Les alcalis de la quatrième espèce sont encore attaqués par les éthers iodhydriques, mais à la façon de la potasse : ils donnent de l'alcool et un iodure, sans fixer une cinquième molécule alcoolique. Ils représentent donc le terme de la réaction.

A côté des alcalis azotés qui précèdent viennent se placer les alcalis phosphorés, arséniés, antimoniés. En effet, les corps hydrogénés, analogues à l'ammoniaque, comme l'hydrogène phosphoré gazeux, PhH^3, l'hydrogène arsénié, AsH^3, l'hydrogène antimonié, SbH^3, engendrent chacun quatre séries d'alcalis, dans lesquels l'azote est remplacé par du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine. Mais ces nouveaux dérivés, qui jouent le rôle d'alcalis, comparables à l'éthylamine, par exemple le triméthylphosphine, jouent aussi le rôle

de radicaux composés. Leur histoire sera reportée à celle des radicaux organo-métalliques. Disons seulement ici qu'ils se préparent par deux méthodes générales :

Soit en attaquant les phosphures, arséniures, antimoniures de potassium ou de sodium, par les éthers iodhydriques ou analogues. (Paul Thénard) :

$$PhCa^3 + 3C^4H^4(HI) = 3CaI + (C^4H^4)^3PhH^3.$$

Soit en traitant les chlorures de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine par le zinc-éthyle. (Cahours, Hofmann) :

$$PhCl^3 + 3C^4H^5Zn = 3ZnCl + (C^4H^4)^3PhH^3.$$

II

ALCALIS ARTIFICIELS DÉRIVÉS DES ALCOOLS POLYATOMIQUES

En général, tout alcool peut être combiné à l'ammoniaque suivant plusieurs proportions, qui dépendent non seulement des propriétés de l'ammoniaque, comme on l'a vu précédemment, mais encore des caractères de l'alcool lui-même.

Une molécule d'un alcool polyatomique, pouvant reproduire plusieurs fois, suivant son atomicité, chaque réaction d'un alcool monoatomique, peut aussi éprouver simultanément plusieurs réactions différentes. Prenons le cas le plus simple, celui d'un alcool diatomique, le glycol par exemple : on obtiendra, soit des alcalis à *fonction simple,* soit des alcalis à *fonction mixte.*

1° ALCALIS A FONCTION SIMPLE

Avec le glycol,

$$C^4H^6O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2),$$

il faudra évidemment deux molécules d'ammoniaque pour épuiser la réaction, avec élimination de deux molécules d'eau ; et ces deux molécules peuvent être combinées :

1° Soit avec une seule molécule de glycol :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2AzH^3 - 2H^2O^2 = C^4H^2(AzH^3)(AzH^3)$$

d'où résultent des *alcalis primaires biammoniacaux* ou *diamines primaires,* que l'on doit rapporter à deux molécules d'ammoniaque :

$$Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \quad \ldots\ldots \quad Az^2\left\{\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

2° Soit avec deux molécules de glycol :

$$2C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2AzH^3 = (C^4H^2)^2(AzH^3)(AzH^3) + 4H^2O^2.$$

Ce qui donne naissance à *des alcalis secondaires biammoniacaux* ou *diamines secondaires,* telle que la précédente, que l'on peut aussi formuler ainsi qu'il suit :

$$Az^2 \begin{cases} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ H^2. \end{cases}$$

3° Soit avec trois molécules de glycol, ce qui engendre des *alcalis tertiaires biammoniacaux* ou *diamines tertiaires :*

$$3C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2AzH^3 = 6H^2O^2 + (C^4H^2)^3(AzH^3)(AzH^3),$$

c'est-à-dire :

$$Az^2 \begin{cases} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4. \end{cases}$$

4° Enfin, soit avec quatre molécules de glycol pour former *des alcalis biammoniacaux de la 4e espèce* ou *oxydes de diammoniums composés :*

$$4C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2AzH^3 = 8H^2O^2 + (C^4H^2)^4(AzH^3)(AzH^3),$$

dernier corps qui dérive de deux molécules d'hydrate d'oxyde d'ammonium :

$$Az^2 \begin{cases} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{cases} \Big\} O^2,H^2O^2. \quad . \quad . \quad . \quad Az^2 \begin{cases} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{cases} \Big\} O^2,H^2O^2.$$

Ainsi, il existe un parallélisme complet entre ces diamines dérivées d'un alcool diatomique, et les monamines dérivées d'un alcool monoatomique : tous ces corps sont des alcalis à fonction simple.

On prépare, d'ailleurs, ces diamines à l'aide des mêmes méthodes générales que celles qui ont été exposées précédemment, par exemple, au moyen des éthers à hydracides, comme le bromure d'éthylène, qui est l'éther glycoldibromhydrique, ou bien encore par réduction des carbures dinitrés, d'après la méthode de Zinin.

Il est évident que deux alcools diatomiques différents pourront concourir à la formation des alcools secondaires biammoniacaux, conformément aux principes exposés au sujet des alcools monoatomiques.

On peut encore combiner un alcali primaire monoammoniacal avec une molécule d'un alcool diatomique, cet alcali jouant le rôle de l'ammoniaque. On obtiendra une combinaison de ce genre en faisant réagir le bromure d'éthylène, par exemple, sur l'éthylamine ; et on obtiendra un alcali secondaire

biammoniacal dérivant d'une molécule de glycol et de deux molécules d'alcool éthylique :

$$C^4H^2(HBr)(HBr) + 2C^4H^7Az = C^4H^2(C^4H^7Az)(C^4H^7Az), 2HBr.$$

Ou, si l'on veut remonter aux générateurs véritables :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2C^4H^4(H^2O^2) + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (AzH^3)(AzH^3) + 3H^2O^2.$$

Le même alcali, ou un isomère, résultera de l'attaque inverse de l'éther éthyliodhydrique par la diamine primaire, $C^4H^2(AzH^3)(AzH^3)$:

$$2C^4H^4(HI) + C^4H^2(AzH^3)^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^4H^2(AzH^3),2HI.$$

Les alcalis biammoniacaux tertiaires et ceux de la 4e espèce donnent lieu à des remarques analogues. D'où il suit que, théoriquement, le nombre des diamines probables est considérable.

D'autre part, un alcool diatomique peut évidemment s'unir avec une seule molécule d'ammoniaque, et, suivant les conditions de l'expérience, on conçoit la génération de deux combinaisons différentes :

1° Une combinaison, comparable aux alcalis primaires, résultant du remplacement des éléments d'une molécule d'eau par une molécule d'ammoniaque :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + AzH^3 = H^2O^2 + C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3).$$

Il en résultera un corps dans lequel la fonction alcoolique ne sera pas épuisée.

2° Une combinaison comparable aux alcalis secondaires, dérivés des alcools monoatomiques, combinaison dans laquelle l'alcool diatomique remplira le même rôle que les deux molécules d'alcool monoatomique dans l'alcali secondaire proprement dit. Il paraît exister des alcalis d'origine végétale qui appartiennent à ce groupe de composés. Par exemple, on conçoit que 2 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque soient remplacés par le radical diatomique C^4H^4 :

$$Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ H. \end{matrix}\right.$$

De tels corps n'ont pas encore été préparés artificiellement. Toutefois, on attribue à la pipéridine, alcaloïde artificiel dérivé de la pipérine, une constitution analogue :

$$C^{10}H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ H \end{matrix}\right.,$$

en atomes :

$$C^5H^{11}Az = CH^2 \left\langle \begin{matrix} CH^2,CH^2 \\ CH^2,CH^2 \end{matrix} \right\rangle AzH.$$

2° ALCALIS A FONCTION MIXTE

Lorsque la capacité de saturation de l'alcool diatomique n'est pas épuisée par l'ammoniaque, on obtiendra un alcali à fonction mixte.

Combine-t-on, par exemple, un alcool diatomique avec une seule molécule d'ammoniaque et élimination d'une molécule d'eau, le produit de la réaction sera à la fois un *alcali primaire* et un *alcool monoatomique* :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + AzH^3 = C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3) + H^2O^2.$$

On l'obtiendra, comme l'a fait Wurtz, en attaquant l'éther monochlorhydrique du glycol par l'ammoniaque :

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^4) + AzH^3 = C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3) + HCl.$$

Des alcalis analogues résulteront de la combinaison analogue des glycols avec les ammoniaques composées, ce qui engendrera des alcalis secondaires, tertiaires, etc., tous monoammoniacaux, répondant à la fonction mixte d'*alcool alcali*.

Mais si l'on fait maintenant subir à ces *alcalis-alcools* les diverses réactions susceptibles de transformer leur fonction alcoolique en d'autres fonctions ; ou encore, si on combine à l'ammoniaque les dérivés diatomiques possédant, en même temps qu'une autre fonction, une seule fonction alcoolique, on aura des alcalis monoammoniacaux, jouant simultanément les rôles d'*éthers*, d'*aldéhydes*, d'*acides*,

Exemples :

Ether-alcali	$C^4H^2(HCl)(AzH^3)$.
Alcali-éther mixte.	$C^4H^2(C^4H^6O^2)(AzH^3)$.
Alcali-acide	$C^4H^2(AzH^3)(O^4)$.

La théorie qui précède, conséquence de la polyatomicité des alcools, jette un jour nouveau sur un grand nombre de dérivés organiques, par exemple sur ceux qui jouissent à la fois de la propriété de se combiner indifféremment, soit aux acides, soit aux alcalis. C'est ainsi que les alcalis-acides, qui sont très importants en chimie organique, se rattachent directement aux alcools-acides qui renferment six équivalents d'oxygène : ils en représentent les dérivés alcalins normaux.

Dans ce qui précède, on n'a envisagé que les alcools diatomiques et leurs dérivés alcalins. La même théorie s'applique aux alcools ayant une atomicité supérieure à deux. Ainsi, les alcools triatomiques engendrent :

1° Des alcalis triammoniacaux, à fonction simple ;

2° Des alcalis biammoniacaux à fonction complexe ;

3° Des alcalis monoammoniacaux, pouvant jouer à la fois le rôle d'alcool et d'éther, le rôle d'alcool et d'acide, indépendamment de leur nature alcaloïdique.

On voit par là combien sont variés les dérivés qui résultent de l'action de

l'ammoniaque ou de ses congénères sur les alcools polyatomiques. Ajoutons enfin, avec M. Berthelot, que la synthèse des alcalis naturels ne peut être entreprise avec quelque chance de succès qu'en tenant le plus grand compte des principes qui résultent de ces théories, théories de fait, indépendantes de toute conception plus ou moins problématique sur la constitution des corps organiques.

III

ALCALIS DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES.

Les aldéhydes engendrent avec l'ammoniaque un grand nombre de combinaisons. Les unes sont comparables aux amides dérivés des acides ; les autres, aux alcalis dérivés des alcools. Les combinaisons des acétones avec l'ammoniaque ont été étudiées précédemment. (Voyez Bourgoin, Encyclopédie chimique, *Aldéhydes*, t. III, p. 274.)

Les bases les plus importantes, actuellement connues, sont celles qui font partie des séries pyridiques et quinoléiques. Leur étude est d'autant plus importante qu'elles semblent présenter un lien commun avec les alcaloïdes naturels les plus importants, comme la quinine et la cinchonine, la strychnine et la brucine. Comme dans la série benzénique, on rencontre ici de nombreux isomères, circonstance qu'il ne faut pas perdre de vue lorqu'il s'agit de la synthèse des alcools naturels.

Voici la liste des termes les plus importants :

Pyrol . . . . C^8H^5Az

. . . .

. . . .

Bases pyridiques.

Pyridine	$C^{10}H^5Az$
Picoline	$C^{12}H^7Az$
Lutidine	$C^{14}H^9Az$
Collidine	$C^{16}H^{11}Az$
Parvoline	$C^{18}H^{13}Az$
Coridine	$C^{20}A^{15}Az$
Rubidine	$C^{22}H^{17}Az$
Viridine	$C^{24}H^{19}Az$

On voit que ces bases, sauf la première, sont isomériques avec les bases de la série de l'aniline.

La série quinoléique, d'après Gréville Williams, renferme les termes suivants :

Quinoléine	$C^{18}H^7Az$
Lepidine	$C^{20}H^9Az$
Dispoline	$C^{22}H^{11}Az$
Tétrahiroline	$C^{24}H^{13}Az$
Pentahirolinc	$C^{26}H^{15}Az$
Isoline	$C^{28}H^{17}Az$
Ettidine	$C^{30}H^{19}Az$
Validine	$C^{32}H^{21}Az$

A côté de la série quinoléique, toujours d'après W. Gréville, vient se placer une autre série comprenant des alcaloïdes dérivés du goudron de houille, savoir :

La leucoline	$C^{18}H^7Az$
L'iridolinc	$C^{20}H^9Az$
La cryptidine	$C^{22}H^{11}Az$

Mais ces derniers alcaloïdes ont été peu étudiés et l'auteur anglais, pour les différencier des bases quinoléiques, n'invoque que les deux caractères suivants, qui sont insuffisants.

1° La leucoline ne donne pas de bichromate cristallisé avec l'acide chromique ;

2° Elle ne sc transforme pas en *cyanine* sous l'influence de l'iodure d'amyle et de l'ammoniaque.

D'ailleurs, d'après les recherches de Kœnigs, d'Hoogewerf et Van Dorp, la quinoléine et la lcucoline, oxydées par le permanganate, donnent deux acides dicarbopyridiques, qui fondent à 220-225°. L'écart entre les deux points de fusion est si faible qu'on peut conclure à l'identité de ces deux acides. Quoi qu'il en soit, l'identité ou l'isomérie de la leucoline et de la quinoléine ne peut être résolue que par des expériences nouvelles, par une étude attentive et comparative des dérivés normaux fournis par ces deux bases.

PREMIÈRE PARTIE

SÉRIE GRASSE

CHAPITRE PREMIER

ALCALIS DÉRIVÉS DES ALCOOLS MONOATOMIQUES SATURÉS

BASES ALCOOLIQUES

MONAMINES A FONCTION SIMPLE

Lorsqu'on combine l'ammoniaque avec un alcool monoatomique, ou, si l'on veut, lorsqu'on remplace l'hydrogène de l'ammoniaque par un radical alcoolique, on obtient les éthers ammoniacaux ou *ammoniaques composées* de Wurtz et Hoffmann, alcalis artificiels à fonction simple, en tout semblables à l'ammoniaque. Non-seulement ces bases se combinent aux acides, à la manière de cette dernière, c'est-à-dire sans élimination des éléments de l'eau, mais encore elles sont volatiles, inflammables et possèdent une odeur qui rappelle plus ou moins celle de leur générateur. Il faut cependant en excepter les alcalis de la 4e espèce, qui sont fixes et se comportent à la manière de la potasse caustique.

Les premiers termes de la série sont gazeux ou très volatils à la température ordinaire, très solubles dans l'eau. On a donné, dans les généralités, leurs modes généraux de préparation. Dans le présent chapitre, on va décrire les principales d'entre elles.

MÉTHYLAMINE

Formules { Equiv . . . . $C^2H^5Az = C^2H^2(AzH^3)$
{ Atom . . . . $CH^5Az = CH^3.AzH^2$

La méthylamine a été découverte par Wurtz, en 1849. C'est un alcali monoammoniacal primaire (base amidée).

Formation.

La méthylamine prend naissance dans un grand nombre de circonstances:

1° Lorsqu'on fait réagir les éthers méthyliques sur l'ammoniaque, d'après la méthode d'Hoffmann ;

2° Par l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'esprit de bois, à une température voisine de 300° (Berthelot.) ;

3° En hydrogénant l'acide cyanhydrique (Mendius) :

$$C^2AzH + 2H^2 = C^2H^5Az.$$

Ou encore, d'après Debus, en faisant passer de l'acide cyanhydrique et de l'hydrogène sur du noir de platine chauffé à 110°.

4° Par l'action de l'hydrogène naissant sur le *nitrométhane* (Meyer), et sur son dérivé trichloré, la *chloropicrine* :

$$C^2H^3(AzO^4) + 3H^2 = C^2H^3.AzH^2 + 2H^2O^2;$$

$$C^2Cl^3(AzO^4) + 3H^2 = C^2H^3AzH^2 + 3HCl + 2H^2O^2.$$

5° En fixant les éléments de l'eau sur le nitrile *méthylamiformique* (Gautier) ;

$$C^2H^2(C^2AzH) + 2H^2O^2 = C^2H^2(H^2O^2) + C^2H^2(AzH^3).$$

6° En décomposant par la chaleur le chlorhydrate de triméthylamine (Vincent) :

$$3(C^2H^2)^3AzH^4,Cl = 2(C^2H^2)^3AzH^3 + (C^2H^2)AzH^4,Cl + 2C^2H^3Cl.$$

7° Dans le dédoublement régulier que la distillation sèche opère sur la *glycollamine* (Dessaignes) :

$$C^4H^5AzO^4 = C^2O^4 + C^2H^5Az;$$

Ou encore, par l'oxydation ménagée de la *méthylglycollamine* ou *sarcosine*. (Dessaignes) :

$$C^2H^2(C^4H^5AzO^4) + 3O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2 + C^2H^5Az.$$

8° La méthylamine prend naissance dans une foule de réactions plus ou

moins compliquées, soit naturelles, soit artificielles : on la rencontre dans l'esprit de bois brut (Commaille); dans les vinasses, accompagné de di et de triméthylamines (Vincent); dans la saumure de harengs (Tollens); dans les mercuriales (Reichardt); dans les huiles animales qui résultent de la distillation sèche des os (Anderson); dans la distillation de plusieurs bases naturelles, comme la morphine, la codéine, la narcotine; ou encore en faisant réagir le chlore sur la caféine et la théobromine,

D'après Girard, on transforme complètement en bases méthyliques le chlorhydrate d'ammoniaque lorsqu'on le chauffe, pendant 10 à 12 heures à 270°, avec un excès d'alcool méthylique, en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, et cette réaction est tellement nette qu'elle permet de préparer industriellement les différentes bases méthyliques.

Préparation.

Pour préparer la méthylamine, on distille dans une cornue deux parties de méthylsulfate de potassium et une partie de cyanate de potassium, le tout étant parfaitement desséché. On décompose le produit de la réaction, mélange d'éther méthylcyanique et methylcyanurique, par de la potasse bouillante, et l'on recueille les vapeurs qui se dégagent dans de l'acide chlorhydrique étendu. On évapore la solution à siccité et l'on reprend par de l'alcool absolu le chlorhydrate de méthylamine ainsi obtenu; on évapore et l'on traite le sel desséché par la chaux caustique, en opérant cette fois comme pour l'ammoniaque. On peut recueillir la méthylamine sur le mercure ou la condenser, sous forme liquide, dans un récipient refroidi.

On peut encore traiter par l'ammoniaque, à 100° et en tubes scellés, l'éther méthyliodhydrique; mais dans ce cas la base est mélangée de di et de triméthylamines, et même d'oxyde de tétraméthylammonium. Toutefois, lorsqu'on laisse réagir lentement et à basse température l'éther sur de l'ammoniaque aqueuse en solution saturée, la formation des amines secondaire et tertiaire se trouve singulièrement amoindrie.

Pour séparer ces bases les unes des autres, on distille lentement le produit de la réaction avec une dissolution étendue de potasse caustique. L'oxyde de tétraméthylammonium reste dans la cornue, tandis que les trois autres bases sont condensées dans de l'acide chlorhydrique. On évapore à sec et on reprend par l'alcool absolu qui laisse de côté presque complètement le chlorhydrate d'ammoniaque. Les chlorhydrates solubles, desséchés de nouveau, sont distillés avec de la potasse solide et les vapeurs sont condensées dans un mélange réfrigérant; on les dessèche sur de la potasse et on les soumet de nouveau à la distillation.

En traitant alors le mélange par de l'éther oxalique en léger excès, la méthylamine se transforme en *méthylamide oxalique*, corps fixe, cristallisé, très peu soluble, tandis que la diméthylamine donne de l'*éther diméthylamoxalique* éther soluble dans l'eau et qui passe à la distillation entre 240 et 250°. Enfin, la triméthylamine reste inattaquée et passe à la distillation avant 100°.

Chaque alcali méthylique, ainsi séparé sous diverses formes, est distillé avec de la potasse. (Hofmann.)

Carey-Lea a conseillé de substituer l'éther méthylnitrique à l'éther méthyliodhyrique, On introduit l'éther dans un flacon, qui ne doit être rempli qu'au quart; on y ajoute un peu plus de son volume d'ammoniaque aqueuse et on abandonne le mélange à lui-même, jusqu'à ce que tout l'azotate de méthyle ait disparu, ce qui exige 5 à 6 jours, Le liquide est alors distillé avec de la potasse caustique, ce qui fournit un mélange des trois méthylamines volatiles. Pour en séparer la méthylamine à l'état de pureté, on sature par l'acide oxalique, on évapore au bain-marie, on reprend par l'alcool bouillant, véhicule qui laisse l'oxalate d'ammoniaque à l'état insoluble. La liqueur filtrée se sépare en deux couches, l'inférieure se prenant bientôt en une masse cristalline, qui est de l'oxalate de méthylamine. Ce sel est purifié dans l'alcool absolu, transformé en azotate, qu'on décompose ensuite par la potasse caustique.

Le procédé de Carey-Lea ne permet pas d'effectuer des séparations exactes. (Duvillier et Buisine.)

Wallach recommande d'attaquer la chloropicrine par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Il est préférable de chauffer, à 285°, le chlorhydrate de triméthylamine : il se dégage de l'éther méthylchlorhydrique, et, lorsque le dégagement gazeux est arrêté, il reste un résidu de chlorhydrate de méthylamine souillé, d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque :

$$3(C^2H^2)^3.AzH^4Cl = 2(C^2H^2)^8AzH^3 + 2C^2H^3Cl + C^2H^2.AzH^4Cl.$$

On reprend le résidu par l'alcool absolu, qui ne dissout que le premier sel. Il est important de décomposer complètement le chlorhydrate de triméthylamine, résultat qu'on obtient en poussant lentement la température jusqu'à 300°. Un peu au-dessus de cette température, vers 305°, la réaction principale est exprimée par l'équation suivante :

$$C^2H^2(AzH^3).HCl = C^2H^2(H^2(H^4Cl) + AzH^3.$$

A 320-325°, terme de l'opération, toute la matière se sublime : chlorhydrate d'ammoniaque et chlorhydrate de méthylamine. (Vincent.)

Il est à noter que le chlorhydrate de triméthylamine ne peut pas être remplacé par le bromhydrate ou l'iodhydrate. En effet, ces deux derniers sels disparaissent sans résidu au voisinage de 300°, en donnant des produits gazeux qui renferment du bromure ou de l'iodure de méthyle, de l'ammoniaque et de la triméthylamine.

Propriétés.

La méthylamine est un gaz qui se liquéfie à quelques degrés au-dessous de zéro en un liquide fort mobile, qui ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Son odeur est ammoniacale et rappelle quelque peu celle de la marée. La densité de vapeur a été trouvée égale à 1,08. (Théorie, 1,0751.)

Elle est extrêmement soluble dans l'eau, qui en dissout 1150 fois son volume environ, à la température de 12°5 ; à 25°, l'eau n'en prend que 959 fois son volume.

A la manière de l'ammoniaque, elle bleuit instantanément le papier de tournesol rouge, et répand d'épaisses fumées blanches au contact d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique. Elle absorbe son volume d'acide chlorhydrique gazeux pour former un sel solide, blanc, qui s'attache aux parois de l'éprouvette, à la manière du chlorhydrate d'ammoniaque, mais qui tombe rapidement en déliquescence au contact de l'air humide. Avec la moitié de son volume d'acide carbonique, elle se condense en un corps solide et blanc, analogue au carbonate d'ammoniaque anhydre.

Elle se distingue de l'ammoniaque en ce que, au contact d'une bougie, elle prend feu et brûle avec une flamme jaune livide, à la manière des substances combustibles qui renferment de l'azote. Cette combustion donne naissance à de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote :

$$C^2H^5Az + O^9 = C^2O^4 + 5HO + Az.$$

La combustion est-elle incomplète, les gaz sont accompagnés d'une petite quantité de cyanogène ou d'acide cyanhydrique :

$$C^2H^5Az + 2O^2 = C^2AzH + 2H^2O^2.$$

Cette production d'acide cyanhydrique a également lieu lorsqu'on dirige la méthylamine dans un tube long et étroit rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge ; mais dans ce cas, il y a production de cyanhydrate d'ammoniaque :

Chauffée dans une cloche courbe avec du potassium, elle donne du cyanure de potassium et de l'hydrogène pur :

$$C^2H^5Az + K = C^2AzK + 2H^2.$$

Toutefois, en examinant la réaction avec attention, Wurtz s'est aperçu qu'elle s'effectue en deux phases : dans la première, au commencement de la décomposition, alors que la chaleur est modérée, le volume gazeux augmente peu et le résidu renferme probablement un composé analogue à l'amidure de potassium :

$$C^2H^4KAz = Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \\ K \end{array} \right.$$

puis ce dérivé, qui n'a pas été étudié, se décompose vraisemblablement, à une température plus élevée, en hydrogène et cyanure de potassium ; c'est alors que le volume du gaz augmente, de manière à atteindre les proportions indiquées par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^2H^5Az}_{4\ \text{vol.}} + K = C^2AzK + \underbrace{H^5}_{10\ \text{vol.}}$$

Avec le chlorure de cyanogène gazeux, Cahours et Cloëz ont obtenu des chlorhydrate de méthylamine et du cyanométhylamide ou méthylcyanamide :

$$C^2AzCl + 2C^2H^5Az = C^2H^5Az.HCl + C^4Az^2H^4.$$ [1].

La solution aqueuse de méthylamine possède l'odeur forte et caractéristique du gaz; elle est brûlante, caustique; à l'ébullition, elle perd la totalité du gaz qu'elle tient en dissolution.

Elle réagit sur les solutés métalliques, à la manière de l'ammoniaque : elle en précipite les oxydes, et, parfois, un excès de réactif redissout le précipité. (Würtz.)

Elle précipite les sels de magnésie, de manganèse, de fer, de bismuth, de chrome, d'urane, d'étain, à la manière de l'ammoniaque.

Les sels de zinc sont précipités en blanc, mais le précipité ne disparaît que dans un grand excès de réactif.

Les sels de cuivre sont précipités en blanc bleuâtre, un excès de réactif redissolvant aisément le précipité pour former une liqueur bleue, analogue au bleu céleste.

Les sels de cadmium fournissent un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif. On sait que, dans ces conditions, l'ammoniaque fait disparaître le précipité.

Les sels de nickel et de cobalt se comportent comme ceux de cadmium, les oxydes restant insolubles dans un excès de méthylamine.

Tandis que l'acétate de plomb est à peine troublé par la méthylamine, le nitrate de plomb est au contraire complètement décomposé.

Les sels de protoxyde de mercure sont précipités en noir, comme avec l'ammoniaque; avec le sublimé corrosif, on obtient une masse blanche, floconneuse, insoluble dans un excès de réactif.

Le nitrate d'argent est complètement précipité, l'oxyde d'argent étant aisément soluble dans la méthylamine. A l'évaporation spontanée, le soluté abandonne un corps noir, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'argent, composé analogue à l'argent fulminant; toutefois, ce corps ne fait explosion ni par le choc, ni par la chaleur.

Tandis que le chlorure d'argent se dissout dans la méthylamine, le chlorure d'or est précipité en jaune bleuâtre, un excès de réactif faisant disparaître le précipité, et donnant naissance à une liqueur d'un rouge orangé.

Enfin, une solution concentrée de chlorure de platine fournit un dépôt de paillettes cristallines, d'un jaune orangé, constituant un chlorhydrate double de platine et de méthylamine. Pour peu que la dissolution platinique soit étendue, les cristaux ne se forment pas.

A ces caractères indiqués par Würtz, Carey Lea ajoute les suivants : le soluté de méthylamine précipite en blanc les sels de cérium, de zircone, sans redissoudre les oxydes; elle précipite l'alumine, qui se redissout dans un excès de réactif. Avec le perchlorure d'antimoine, elle donne un précipité brun rougeâtre; avec le chlorure de palladium, elle fournit un composé couleur de

1. *Comptes rendus de l'Académie*, t. XXXVIII, 354.

chair, qui paraît être un chlorure de méthylpalladammonium. La méthylamine se distingue surtout de l'ammoniaque et des bases éthylées en ce qu'elle ne précipite pas le chlorure de molybdène, et qu'elle donne naissance avec le bichlorure à un précipité rougeâtre, insoluble dans un excès de réactif.

Le chlore décompose la solution de méthylamine pour former du chlorhydrate de méthylamine et des gouttelettes huileuses, représentant probablement un dérivé bichloré.

D'après Köhler, la dichlorométhylamine, qui se prépare comme l'éthylamine dichlorée, est un liquide jaune d'or, bouillant à 59-60°, indécomposable dans l'eau chaude; son odeur est forte et ses vapeurs excitent le larmoiement[1].

Le brome se comporte de la même manière : il se forme du bromhydrate de méthylamine et un composé soluble, qui se dissout en partie dans le liquide aqueux chargé de bromhydrate de méthylamine.

Avec l'iode, la réaction est énergique : il se dépose une poudre rouge grenat, et la liqueur, qui se colore à peine si l'on évite un excès d'iode, est de la *méthylamine biiodée*:

$$C^2H^3I^2Az.$$

Ce dérivé se décompose à chaud, mais sans donner lieu à une explosion, comme l'iodure d'azote. L'alcool le dissout en l'altérant; à l'évaporation, il reste un résidu brun, mal défini.

La potasse caustique décompose la méthylamine diiodée, avec production d'iodure de potassium et d'une petite quantité d'une matière qui possède une odeur pénétrante et qui n'est pas de l'iodoforme.

Traitée par l'acide iodhydrique à 280°, la méthylamine reproduit ses générateurs, c'est-à-dire le formène et l'ammoniaque :

$$C^2H^5Az + H^2 = C^2H^4 + AzH^3.$$

Sels de méthylamine.

Chlorhydrate de méthylamine.

$$\text{Form.}\begin{cases}\text{Éq.} \ldots\ldots & C^2H^5Az.HCl.\\ \text{At.} \ldots\ldots & CH^5Az.HCl.\end{cases}$$

Il s'obtient en saturant par l'acide chlorhydrique une solution dense et caustique de méthylamine; on évapore à siccité, on reprend par l'alcool absolu bouillant; par le refroidissement, il se sépare de larges feuillets cristallins, qui présentent des reflets irisés au moment de leur formation.

C'est un sel déliquescent, qui ne fond qu'au-dessus de 100°, ce qui le distingue déjà du chlorhydrate d'éthylamine, fusible au bain-marie. A une température élevée, il se résout en vapeurs épaisses, qui se déposent sous forme d'une poudre blanche à la surface des corps froids.

1. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XII, 771.

Sa solution aqueuse ou alcoolique, traitée par l'amalgame de potassium, dégage de l'hydrogène et devient alcaline, mais Wurtz n'a pu isoler dans cette réaction l'amalgame de méthylammonium, corps qui devrait prendre naissance à la manière de l'amalgame d'ammonium ; même insuccès en attaquant le sel par le courant, en présence du mercure.

Le *chlorhydrate double de méthylamine et de platine*,

$$C^2H^5Az.HCl.PtCl^2,$$

est en belles écailles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau bouillante et cristallisant par le refroidissement, insolubles dans l'alcool. Chauffé, il noircit, émet des vapeurs abondantes, et laisse finalement un résidu de platine et de charbon, qui brûle à l'air.

Le *chlorhydrate double d'or et de méthylamine*.

$$C^2H^5Az.HCl.AuCl^3,$$

s obtient en mélangeant une dissolution de chlorhydrate de méthylamine avec une solution de chlorure d'or. A l'évaporation et par le refroidissement de la liqueur concentrée et chaude, on obtient de magnifiques aiguilles jaune d'or, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *chlorhydrate double de mercure et de méthylamine*,

$$C^2H^5Az.HCl.HgCl,$$

se prépare en évaporant un mélange à équivalents égaux de chlorhydrate et de sublimé. La dissolution très concentrée laisse déposer des cristaux volumineux. (Wurtz.)

Le *chloropalladite de méthylamine*,

$$C^2H^5Az.HCl.PdCl^2,$$

est en belles lames brunâtres, qui prennent naissance lorsqu'on ajoute de la méthylamine à du protochlorure de palladium en excès. La méthylamine est-elle en excès, on obtient un chlorure de méthylpalladammonium. (Carey Lea.)

Bromhydrate de méthylamine.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} \ldots & C^2H^5Az.HBr \\ \text{At} \ldots & CH^5Az.HBr. \end{cases}$$

Obtenu par Wurtz en étudiant l'action du brome sur la méthylamine. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il cristallise en lamelles larges et brillantes de sa solution alcoolique. Ces cristaux présentent un aspect gras et sont très déliquescents.

Iodhydrate de méthylamine.

Form. { Éq. . . $C^2H^5Az.HI$
At . . . $CH^5Az.HI$.

Il se forme, comme produit secondaire, dans l'attaque de la méthylamine par l'iode. Il est en lamelles incolores, qui brunissent à l'air. Il est fort soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Azotate de méthylamine.

Form. { Éq. . . $C^2H^5Az.AzHO^6$
At. . . $CH^5Az.AzHO^3$.

On le prépare directement en saturant par l'acide azotique de la méthylamine aqueuse. Par évaporation, il se dépose de beaux prismes droits rhomboïdaux, qui rappellent ceux de l'azotate d'ammonium. Ils sont déliquescents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. A la distillation, ils se décomposent en dégageant des produits gazeux et en fournissant des gouttelettes huileuses, insolubles dans l'eau.

Sulfate de méthylamine.

Form. { Éq. . . $(C^2H^5Az)^2S^2H^2O^8$
At . . . $(CH^5Az)^2SH^2O^4$.

Sel incristallisable, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Additionnée de sulfate d'alumine, sa solution fournit à l'évaporation spontanée un sulfate double ou *alun de méthylamine* :

$$3SO^3Al^2O^3.SHO^4.C^2H^5Az + 12H^2O^2.$$

Ce dérivé est en gros octaèdres réguliers ; l'angle que forme une face octaédrique avec l'autre est de 109° 26′ à 109° 30′. (Titus von Alth.)

Lorsqu'on évapore une solution de sulfate de méthylamine avec du cyanure de potassium, et qu'on reprend le résidu sec par l'alcool, ce véhicule s'empare d'une urée artificielle, qui forme une combinaison cristalline avec l'acide azotique, et qui est à l'urée ordinaire ce que la méthylamine est à l'ammoniaque ; c'est la *méthylurée* :

$$C^4H^6Az^2O^2 = C^2H^2(C^2H^4Az^2O^2).$$

Le cyanate de méthylamine éprouve donc, sous l'influence d'une chaleur modérée, une transformation analogue à celle que subit le cyanate d'ammonium lorsqu'il se transforme en urée.

Carbonate de méthylamine.

Il a été préparé par Wurtz en distillant un mélange de chlorhydrate de méthylamine fondu et de carbonate de chaux. Dans cette opération, on recueille un liquide très épais, accompagné d'une masse solide qui est du carbonate de

méthylamine anhydre; Wurtz admet que celui-ci perd de l'eau qui sert à liquéfier le carbonate de méthylamine hydraté ; aussi, ce dernier sel ne peut-il pas être obtenu à l'état de pureté par cette méthode et l'on obtient toujours plus de carbone et moins d'hydrogène que n'en exige la formule

$$C^2H^2O^6.2C^2H^5Az.$$

La méthylamine gazeuse et sèche se combine avec l'acide carbonique pour fournir directement le carbonate anhydre ou, plus exactement, le *méthylcarbonate de méthylammonium.*

Quoi qu'il en soit, le carbonate de méthylamine est un sel très déliquescent, volatil, très alcalin, émettant à chaud une vapeur incolore, inflammable, fortement ammoniacale.

Platinocyanure de méthylammonium.

$$\text{Form.} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Éq.} \ldots & PtCy.CyH.C^2H^5Az \\ \text{At.} \ldots & PtCy^4(CH^6Az)^2. \end{array} \right.$$

Sel obtenu par Debus dans la synthèse de la méthylamine au moyen du noir de platine, de l'acide cyanhydrique et de l'hydrogène. Il est en longs prismes d'un jaune brun, solubles dans l'eau.

D'après Wurtz, lorsqu'on traite le protochlorure de platine, délayé dans peu d'eau, par une solution concentrée de méthylamine, il se dégage de la chaleur et on observe la formation d'une poudre vert de chrome. Ce composé, insoluble dans l'eau, correspond au *sel vert de Magnus*. Introduit dans un matras et chauffé au bain-marie avec un excès de méthylamine, il se dissout peu à peu ; on filtre, on fait bouillir la liqueur pour chasser l'excès de méthylamine et on filtre de nouveau. Le soluté, évaporé en consistance sirupeuse, se prend en une masse cristalline, qui répond à la formule suivante :

$$C^4H^{10}PtClAz^2 = HCl \left\{ \begin{array}{l} C^2H^5Az \\ C^2H^4PtAz. \end{array} \right.$$

C'est donc un composé platinique, analogue aux *sels de Reiset.*

Oxalate des méthylamine.

Lorsqu'on sature l'acide oxalique par la méthylamine, on obtient à l'évaporation une masse sirupeuse qui cristallise difficilement, et qui répond à la formule d'un sel neutre :

$$C^4H^2O^8.2C^2H^5Az.$$

L'*oxalate neutre de méthylamine*, à la distallation sèche, perd de l'eau et se transforme en *méthyloxamide*. Ce corps, se volatilisant plus facilement que l'oxamide, prend même naissance dans une réaction qui est plus nette et plus complète que celle que subit le sel ammoniacal correspondant. Le produit vient se condenser dans le col de la cornue sous forme de longues aiguilles déliées, qui s'entre-croisent dans tous les sens.

Le méthyloxamide se prépare d'ailleurs aisément, comme son homologue inférieur, en faisant réagir la méthylamine sur l'éther oxalique ; il se forme un magma blanc, formé d'aiguilles fines, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool.

L'*oxalate acide* de *méthylamine*,

$$C^4H^2O^8.2C^2H^5Az + C^4H^2O^8,$$

se prépare en ajoutant au sel neutre une quantité d'acide oxalique égale à celle qu'il contient déjà. Il cristallise difficilement et se sépare de sa dissolution alcoolique sous forme de petites lamelles.

Chauffé à une température de 160° environ, il perd deux équivalents d'eau et se transforme en *acide méthyloxamique*, qui reste en partie dans le résidu, tandis qu'une autre portion se volatilise dans le col de la cornue, sous forme d'un sublimé cristallin.

L'acide méthyloxamique ne se forme pourtant qu'en petite quantité dans cette opération ; car, pendant sa formation, la plus grande partie du bioxalate, perdant continuellement de l'acide oxalique, tend à se transformer en oxalate neutre, lequel se transforme à son tour en méthyloxamide, qui ne tarde pas aussi à cristalliser dans le col de la cornue. Il faut alors interrompre l'opération, ajouter au résidu un peu d'acide oxalique pour remplacer celui qui se décompose continuellement en oxyde carbone, acide carbonique et eau :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2O^2 + H^2O^2.$$

DIMÉTHYLAMINE

Form. { Éq. . . . . $C^4H^7Az = (C^2H^2)^2AzH^3$.
At . . . . $C^2H^7Az = (CH^3)^2AzH$.

La diméthylamine est un alcali secondaire, monoammoniacal, découvert par Hofmann[1].

Elle se forme, en même temps que ses congénères, dans l'action de l'ammoniaque sur l'éther méthyliodhydrique, et plus particulièrement dans l'action de la monométhylamine sur l'éther méthyliodhydrique :

$$C^2H^2(AzH^3) + C^2H^3I = (C^2H^2)AzH^3.HI.$$

On l'isole par la méthode d'Hofmann, par l'intermédiaire de l'acide oxalique ; mais on l'obtient difficilement à l'état de pureté par ce procédé. (V. Diéthylamine.)

Suivant Pétersen, la distillation du sulfite d'aldéhyde-ammoniaque avec la

1. *Proceed. of the Roy. Soc.*, t. XII, 589.

chaux fournit de la diméthylamine, et non pas de l'éthylamine, comme l'avait indiqué Gössmann ; en effet, en chauffant avec de l'iodure d'éthyle, la base qui prend naissance dans cette réaction, on obtient de l'iodure de diméthyldiéthylamonnium[1].

D'après Lucius, il se dégage une petite quantité de diméthylamine lorsqu'on distille le guano avec de la chaux. Elle se produit, en quantités considérables, dans la distillation en vase clos des vinasses de betteraves, lorsque celles-ci ont été fortement évaporées. (Vincent.)

Baeyer et Caro préparent la diméthylamine en faisant bouillir deux parties de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, $C^{12}H^4(AzO^2)(C^2H^3)^2Az$, avec 90 p. d'eau et 10 p. d'une lessive de soude, d'une densité de 1°,25 :

$$\underbrace{C^{12}H^4(AzO^2)(C^2H^3)^2Az}_{\text{Nitrosodiméthylaniline.}} + H^2O^2 = (C^2H^3)^2AzH + \underbrace{C^{12}H^5(AzO^2)O^2}_{\text{Nitrosophénol.}}$$

La diméthylamine est un liquide très volatil, car il bout à 8-9°. Son odeur est fortement ammoniacale, sa réaction très alcaline. Elle est très soluble dans l'eau.

Elle forme avec les acides des sels facilement cristallisables.

Le *chloraurate*, bien cristallisé, répond à la formule

$$C^4H^7Az.HCl.Au^2Cl^3.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^4H^7Az.HCl.PtCl^2,$$

est en longues et magnifiques aiguilles, qui occupent parfois toute la largeur du vase dans lequel on le fait cristalliser.

TRYMÉTHYLAMINE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Eq.} \ldots\ldots & C^6H^9Az = (C^2H^2)^3AzH^3 \\ \text{At.} \ldots\ldots & C^3H^9Az = (CH^3)^3Az. \end{cases}$$

La triméthylamine, découverte par Hofmann, est un alcali monoammoniacal tertiaire.

Elle prend naissance dans un grand nombre de circonstances :

1° Dans l'action de l'éther méthyliodhydrique sur l'ammoniaque, ou mieux sur la diméthylamine (Hofmann) ;

2° Dans la distillation des vinasses de betteraves (Vincent) ;

3° Par l'action de la potasse sur plusieurs alcaloïdes, comme la narcotine, la cadéine, la névrine, la lécithine, etc. ;

4° Dans plusieurs fermentations. C'est ainsi qu'on l'a rencontrée dans la saumure de harengs (Wertheim, Winkler); dans le guano et dans la levure

1. *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CII, 31.

putréfiée; dans le sang de veau et dans l'urine humaine (Dessaignes); dans le seigle ergoté (Walz), dans les huiles animales (Anderson), etc.;

5° Elle se forme naturellement dans certains végétaux : l'*Arnica montana*, le *Chénopodium vulvaria*, le *Cratœgus oxyacantha*, le *C. mongyna*, le *Pyrus aucupariâ*, le *P. communis*.

Eisenberg la retire de la triméthylamine commerciale en passant par un sel platinique. Il est préférable de distiller en vase clos des vinasses de betteraves, amenées à une densité de 1,34. Les eaux ammoniacales sont neutralisées par l'acide sulfurique, puis évaporées pour en retirer du sulfate d'ammoniaque par cristallisation. Les eaux mères, traitées par la chaux, dégagent des vapeurs alcalines, qu'on recueille dans de l'acide chlorhydrique. On concentre le soluté jusqu'à ce qu'il bouille à 140° : il se dépose par le refroidissement du chlorhydrate d'ammoniaque, sel à peine soluble dans l'eau mère, très chargée de chlorhydrate de triméthylamine. Le liquide, évaporé jusqu'à 200°, laisse le sel solide dont on dégage l'alcali à la manière ordinaire. (Vincent.)

La triméthylamine est un liquide huileux, fortement alcalin, possédant l'odeur désagréable du poisson gâté. Elle bout à 9°, comme la diméthylamine; elle est fort soluble dans l'eau.

Sa dissolution aqueuse dégage 12 cal. 9, et sa combustion + 592 calories; en outre, la dissolution de ses solutions concentrées dégage des quantités de chaleur comparables à celles qu'on obtient avec la potasse ou la soude, indice de la formation de certains hydrates de triméthylamine. La potasse la déplace de ses sels dissous, mais elle partage les acides avec l'ammoniaque. (Berthelot.)

Chauffée au rouge, dans un courant d'hydrogène, elle fournit une base liquide; en même temps, il se dégage un carbure d'hydrogène, de l'ammoniaque et du cyanogène. (Romeny.)

Le produit liquide, qui ne peut être redistillé que dans le vide, renferme un corps cristallisable qui possède les caractères de l'hexaméthylénamine. Quant à la base liquide elle constitue la *méthylène-méthylamine*, $(C^4H^5Az)^2$, en atomes,

$$C^4H^{10}Az^2 = (CH^2)^2(CH^3)^2Az^2.$$

Elle prend d'ailleurs naissance d'après l'équation suivante :

$$2[(C^2H^2)^3AzH^3] = 2C^2H^4 + C^8H^{10}Az^2.$$

La triméthylamine jouit de la propriété de s'unir intégralement avec le sulfure de carbone pour former un composé qui répond à la formule

$$(C^2H^2)^3AzH^3,C^2S^4.$$

La triméthylamine, qui a été souvent confondue avec son isomère, la propylamine, donne avec les acides des sels qui cristallisent facilement; ils sont généralement très solubles, parfois déliquescents.

Le *chlorhydrate de triméthylamine*

$$(C^2H^2)^3AzH^3,HCl$$

se décompose sous l'influence de la chaleur en fournissant, jusqu'à 185°, des produits gazeux uniquement constitués par de la triméthylamine libre et du chlorure de méthyle, tandis que le résidu renferme encore du sel non décomposé et du chlorhydrate de monométhylamine. Au-dessus de 300°, il se forme surtout de l'ammoniaque et du chlorure de méthyle, dernier corps qui peut être préparé industriellement par ce procédé. (Vincent.)

Le *bromhydrate de triméthylamine* se décompose d'une manière analogue: vers 300°, il disparaît sans résidu, les produits gazeux renfermant du bromure de méthyle, de la triméthylamine et de l'ammoniaque; en outre, tout l'appareil se remplit de chlorure de tétraméthylammonium.

L'*iodhydrate de triméthylamine* cristallise, par concentration de sa solution aqueuse, en tables blanches, très brillantes, non déliquescentes, fort solubles dans l'eau.

Il se décompose activement vers 280°, à la manière du bromhydrate.

L'*alun de triméthylamine*,

$$3SO^3HO.Al^2O^3 + SO^3HO.C^6H^9Az + 12H^2O^2,$$

s'obtient en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution aqueuse de sulfate de triméthylamine et de sulfate d'alumine.

Ce sel double est en gros cristaux, incolores, très solubles dans l'eau, ayant une odeur de harengs très forte, une saveur à la fois douceâtre et astringente. Il fond à 100°; au-dessus de cette température, il se boursoufle et se décompose. (Reckenschuss.)[1]

Le chlorure double de triméthylamine et de platine,

$$PtCl^2.HCl\,(C^2H^2)^3AzH^3,$$

se prépare en traitant le chlorhydrate de triméthylamine par le chlorure de platine. Il cristallise en octaèdres d'un rouge orange. Il est beaucoup moins soluble dans l'alcool chaud que les sels doubles correspondants de la mono et de la diméthylamine (2,64 à 2,8 0/0). Ce sel double, décomposé de sa solution aqueuse par l'acide sulfhydrique, fournit de la triméthylamine à l'état de pureté presque parfaite. (Eisenberg.)

La triméthylamine se comporte avec les dissolutions métalliques d'une manière généralement différente de celle de l'ammoniaque. Voici, d'après Vincent, un résumé de ses réactions :

Magnésium. — La triméthylamine donne, avec les sels de magnésium, dans des dissolutions neutres, un précipité blanc d'hydrate de magnésie, insoluble dans un excès de réactif. La liqueur est-elle assez acide pour former une quantité suffisante de sel de triméthylamine, on n'obtient pas de précipité ; mais l'addition de phosphate de soude donne alors naissance à un précipité blanc, amorphe, qui devient peu à peu cristallin.

1. *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. LXXXIII, 344.

Glucinium. — Avec les sels de glucinium, précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Aluminium. — Avec les sels d'aluminium, précipité blanc, gélatineux, soluble dans un excès de réactif.

Zirconium. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Cérum : sels de protoxyde. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Sels céroso-cériques. — Précipité blanc rosé, insoluble dans un excès de triméthylamine.

Sels de protoxyde de fer. — Précipité blanc sale, insoluble dans un excès de réactif.

Sels de sesquioxyde. — Précipité brun de sesquioxyde, insoluble.

Chrome. — Avec les sels de sesquioxyde : 1° *modification violette*, précipité vert bleuâtre, insoluble dans un excès de réactif; 2° *modification verte*, précipité gris, également insoluble.

Manganèse. — Avec les sels de protoxyde, un précipité blanc, se colorant promptement à l'air. Lorsque la liqueur est acide ou lorsqu'on y ajoute un sel de triméthylamine, même en grand excès, il se manifeste un précipité insoluble dans un excès de réactif.

Cobalt. — Précipité bleu gris, insoluble dans un excès de réactif.

Nickel. — Précipité vert pomme, également insoluble.

Uranium. — Avec les sels de sesquioxyde, précipité jaune, insoluble dans un excès.

Zinc. — Précipité blanc, insoluble dans un excès. Même réaction avec les sels de cadmium.

Étain. — Avec les sels de protoxyde, précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif. — Avec les sels de bioxyde, précipité blanc, soluble dans la triméthylamine.

Antimoine. — Les sesquioxydes fournissent un précipité blanc, insoluble; les sels de peroxyde donnent un précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif.

Bismuth. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Plomb. — Avec l'acétate neutre, pas de précipité ; avec les autres sels plombiques, précipité blanc, insoluble dans un excès.

Cuivre. — La triméthylamine précipite les sels de protoxyde en bleu clair et le précipité est insoluble dans un excès d'alcali.

Mercure. — Avec les sels au minimum, précipité noir insoluble ; avec les sels au maximum, précipité jaune, qui devient seulement très pâle en présence d'un excès de triméthylamine.

Argent. — Précipité gris foncé, soluble dans un grand excès. Le chlorure d'argent est complètement insoluble dans la triméthylamine.

Palladium. — Précipité brun, soluble dans un excès.

Or. — Avec le perchlorure d'or, un précipité jaune clair, soluble dans un excès de réactif.

Platine. — Le bichlorure donne un précipité jaune, qui est un chlorure double, soluble dans une grande quantité d'eau, beaucoup plus dans l'eau bouillante, et cristallisant par le refroidissement de la liqueur.

D'après l'ensemble de ces réactions, on voit que la triméthylamine doit prendre place parmi les réactifs des laboratoires ; elle a été également expérimentée en médecine.

HYDRATE D'OXYDE DE TETRAMÉTHYLAMMONIUM

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Éq.} \ldots & C^8H^{15}AzO^2 = (C^2H^2)^4AzH^4O,HO. \\ \text{At.} \ldots & C^4H^{13}AzO = (CH^3)^4Az.OH. \end{cases}$$

Lorsqu'on mélange une solution aqueuse et concentrée de triméthylamine avec de l'éther méthyliodhydrique, la masse s'échauffe et il se précipite de l'*iodure de tétraméthylammonium* :

$$(C^2H^2)^3AzH^3 + C^2H^3I = (C^2H^2)^4AzH^4I.$$

Ce sel, qui cristallise facilement, est en prismes quadrangulaires, ayant pour poids spécifique 1,829, d'après Owens, 1,841 d'après Schröder. En présence de l'eau, il est décomposé par l'oxyde d'argent et fournit l'hydrate de tétraméthylammonium :

$$(C^2H^2)^4AzH^4I + AgHO^2 = AgI + (C^2H^2)^4AzH^4O.HO.$$

Séparée de l'iodure d'argent, la liqueur se dessèche dans le vide en une masse cristalline, très acide d'eau, caustique, non volatile sans décomposition, fort analogue par l'ensemble de ses propriétés aux hydrates alcalins.

Saturé par les acides, l'hydrate de tétraméthylammonium donne des sels cristallisables.

Le *chlorure*, l'*azotate*, l'*oxalate* , le *sulfate* se préparent sans difficulté.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^{12}AzCl.PtCl^2$$

cristallise en octaèdres réguliers, d'une couleur rouge orange. (Risse.)

L'*iodure*, obtenu comme il a été dit plus haut, est insoluble dans l'éther, à peine soluble dans l'alcool absolu, moins soluble dans les lessives alcalines que dans l'eau pure. Il cristallise dans le système quadratique. La dissolution aqueuse est neutre et très amère.

Lorsqu'on ajoute à sa dissolution alcoolique chaude une solution alcoolique d'iode, on obtient un *pentaïodure;* mais si l'iode est en quantité insuffisante, il se forme seulement un *triiodure*. En évaporant le soluté, on obtient, dans ce dernier cas, d'abord des cristaux periodurés, puis un mélange de penta et de triiodure, dont on peut séparer les cristaux par le triage; on purifie chacun d'eux par cristallisation dans l'eau. (Weltzien.)

Le *triodure de tétraméthylammonium*,

$$(C^2H^2)^4H^4AzI.I^2$$

cristallise en prismes rhomboïdaux, très brillants, colorés en violet, plus solubles dans l'alcool que les tables du *pentaïoduré*, qui appartiennent au système clinorhombique.

Indépendamment de ces combinaisons, il en existe plusieurs autres qui renferment à la fois de l'iode et du chlore.

C'est ainsi qu'en faisant réagir le chlore sur une solution d'iodure de tétraméthylammonium, il se forme de l'*iodochlorure de tétraméthylammonium*.

$$C^8H^{12}AzI.Cl^4$$

Le soluté, qui est incolore, perd du chlore à chaud et se transforme en *iodotrichlornre*,

$$C^8H^{12}AzI.Cl^5$$

que l'eau chaude dédouble en iodopentachlorure et iodochlorure, $C^8H^{12}AzI.Cl^2$, dernier corps qui cristallise en tables quadratiques d'un jaune citron ; il est fort peu soluble et se décompose en se dissolvant dans l'eau.

Par l'action du mercure métallique sur le triiodure, on obtient un nouveau corps qui répond à la formule

$$C^8H^{12}AzI.Hg^2I^2.$$

Avec le pentaiodure, il se forme le composé

$$(C^8H^{12}AzI)^2.3\ Hg^2I^2\ (1).$$

Lorsqu'on fait réagir l'acide chlorhydrique sur l'acide méthyléthylbenzhydroxamique, on obtient la *méthylhydroxylamine*, à l'état de chlorhydrate :

$$HCl.C^2H^2AzH^2HO^2,$$

base qui cristallise en prismes et dont le sel platénique se dépose sous forme de tablettes prismatiques d'un rouge orange. (Lossen, Zanni.)

Les dérivés à la fois méthylés et éthylés seront indiqués à la suite des éthylamines.

ETHYLAMINE

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Eq.} : C^4H^7Az = C^4H^4(AzH^3) \\ \text{At.} : C^2H^7Az = C^2H^5.AzH^2. \end{cases}$$

L'éthylamine a été découverte par Wurtz en traitant le cyanate ou le cyanurate d'éthyle par la potasse caustique.

Formation.

L'éthylamine est une base imidée qui prend naissance dans une foule de réactions :

1° Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, vers 350°, de l'alcool avec du chlorhydrate, du bromhydrate ou de l'iodhydrate d'ammoniaque. (Berthelot, Weith.)

2° Dans l'action de plusieurs éthers éthyliques sur l'ammoniaque : du chlorure (Graves)[1]; du phosphate[2] (de Clermont) ; du sulfate[3]. (Carius.)

3° Dans la décomposition de l'acide sulféthamique ou du sulféthamate de baryum par la potasse caustique. (Strecker.) A cet effet, on conduit des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'éther fortement refroidi ; on agite avec de l'eau pour enlever l'excès d'acide, puis avec de l'éther, et on fait passer un courant de gaz ammoniac dans le produit séparé de l'éther; on obtient ainsi du sulféthamate d'ammonium, qu'on transforme en sel de baryum, dernier sel qui est enfin traité par la potasse caustique :

$$\underbrace{C^{16}H^{23}AzS^2O^{16}}_{\text{Ac. sulféthamique.}} + 2H^2O^2 = C^4H^7Az + S^2H^2O^8 + 2C^4H^6O^2 + \underbrace{C^4H^6S^2O^8}_{\text{Ac. iséthionique.}}$$

4° Par l'action de la potasse sur l'éthylurée (Wurtz) :

$$C^4H^4(C^2H^4AzO^2) + 2KHO^2 = C^4H^4(AzH^3) + AzH^3 + C^2K^2O^6,$$

décomposition analogue, en somme, à celle de l'éther cyanique.

Suivant Tuttle, il est inutile de préparer l'éthylurée ou l'éther cyanique : il suffit de distiller un mélange d'urée, de sulfovinate de chaux et de chaux éteinte ; on recueille les vapeurs qui se dégagent dans de l'acide chlorhydrique. Le contenu du récipient, évaporé à siccité, est repris par l'alcool absolu, qui

1. *Répertoire de chimie pure*, 1861, 234.
2. *Ann. phys. et chim.*, t. XLIV. 333; 3e série.
3. Même recueil, t. XXXVII, p. 63 ; 3e série.

laisse de côté le chlorhydrate d'ammoniaque, et qui s'empare du chlorhydrate d'éthylamine.

5° Quand on chauffe du sulfite d'aldéhyde-ammoniaque avec de la chaux (Gössmann) :

$$C^2H^7AzS^2O^6 + 2CaO = S^2Ca^2O^8 + C^4H^7Az.$$

6° Par la distillation sèche de l'alanine ou acide amidopropionique, qui se dédouble alors en acide carbonique et en éthylamine (Limpricht) :

$$C^6H^5(AzH^2)O^4 = C^2O^4 + C^4H^5.AzH^2.$$

7° Dans la décomposition du nitrile éthylamiformique (Gautier) :

$$C^6H^5Az + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^4H^7Az.$$

8° Lorsqu'on chauffe à 250° un mélange d'ammoniaque et de sulfovinate de baryum (Berthelot); ou dans la distillation de l'éthylsulfate de baryum avec le sulfate d'ammonium. (Köhler.)

9° Lorsqu'on chauffe l'amidochlorure de mercure dans un tube de verre, à travers lequel on fait passer un courant d'éther chlorhydrique sec :

$$AzH^2Hg^4Cl + C^4H^5Cl = 2Hg^2Cl + C^4H^5.AzH^2.$$

On arrive au même résultat avec l'amidochlorure mercurique, AzH^2Hg^2Cl, qui se forme dans la précipitation du sublimé par un léger excès d'ammoniaque. (Köhler.)

En fondant de l'éthylate de soude avec du chlorhydrate d'ammoniaque, le même auteur a obtenu du chlorhydrate d'éthylamine.

10° Dans la réduction du nitréthane (Meyer et Stüber) :

$$C^4H^5(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^4H^5.AzH^2.$$

Ou encore, en réduisant l'acide dinitréthylique de Frankland (Zuckschwerdt)[1], ou le nitro-dibromo-éthylène (Merz et Zetter)[2].

11° Dans la réaction de l'éthylsulfate de potassium ou de baryum sur l'ammoniaque alcoolique, à une température de 120°. (Erlenmeyer et Carl)[3].

12° Suivant Duvillier et Buisine, l'éthylamine se trouve en petite quantité dans la triméthylamine commerciale, provenant des vinasses de betteraves[4].

Préparation.

1° *Procédé Wurtz.* — On traite l'éther cyanique par la potasse :

$$C^6H^5AzO^2 + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + C^4H^7Az.$$

A cet effet, on soumet à la distillation un mélange formé de 2 p. d'éthylsul-

1. *Liebig's Ann.*, t. CLXXIV. 302.
2. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p, 2035; 1 79.
3. *Jahresbericht der Chem.*, 617; 1875.
4. *Comptes rendus*, t. LXXXIX. 709.

fate de potassium et de 1 p. de cyanate de potassium ; le produit obtenu, qui se compose d'éthers cyanique et cyanurique, est introduit dans une cornue avec une solution concentrée de potasse ; on chauffe d'abord légèrement, et on élève la température vers la fin de l'opération, jusqu'à ce que le contenu du ballon soit amené à l'état de siccité. On condense les vapeurs dans de l'acide chlorhydrique faible, on dessèche la solution et on additionne le résidu de 2 fois son poids de chaux vive. Le mélange est introduit dans un long tube fermé par un bout, à moitié rempli, le reste contenant des fragments de potasse caustique. On chauffe et on recueille l'éthylamine dans un matras fortement refroidi.

2° *Procédé d'Hofmann.*

On attaque l'éther iodhydrique ou l'éther bromhydrique par l'ammoniaque :

$$C^4H^4(HI) + AzH^3 = C^4H^4(AzH^3),HI.$$

Le bromure n'agit que lentement à froid sur une solution aqueuse d'ammoniaque ; au bout d'une semaine, cependant, il y a formation de bromhydrate d'éthylamine.

La décomposition est plus rapide lorsqu'on chauffe à 100° une solution alcoolique d'ammoniaque et d'éther bromhydrique en excès, le tout placé dans des tubes scellés. Il faut prendre des tubes très larges, et en immerger seulement la moitié dans un bain-marie d'eau. Au bout de 24 heures, il se fait un abondant dépôt de bromhydrate d'éthylamine.

Avec l'iodure d'éthyle, la réaction est plus facile, mais plus complexe : il se forme simultanément les iodhydrates des trois éthylamines, et même de l'iodure de tétréthylammonium, dont on effectue la séparation au moyen du procédé d'Hofmann, indiqué précédemment.

Avec l'éther chlorhydrique, Hofmann conseille d'opérer ainsi qu'il suit : L'éther éthylchlorhydrique, obtenu comme produit secondaire dans la préparation du chloral, est chauffé au bain-marie avec trois fois son volume d'alcool à 95°, saturé d'ammoniaque à zéro. On sépare le chlorure d'ammonium qui se dépose; on chasse l'ammoniaque et l'alcool, et on décompose le résidu par la soude caustique. Il se forme beaucoup de diéthylamine dans cette réaction [1].

3° *Procédé de Juncadella.*

On ajoute à de l'éther azotique de l'ammoniaque alcoolique et on chauffe le mélange, contenu dans des tubes épais, pendant deux jours au bain-marie [2].

Carey Lea, qui a étudié avec soin cette réaction, a obtenu les trois éthylamines.

L'ammoniaque aqueuse et l'éther azotique sont chauffés au bain-marie dans des tubes scellés, très résistants. Le produit de la réaction est distillé avec de la potasse caustique et le liquide recueilli est exactement neutralisé par l'acide sulfurique. On évapore à sec et on reprend par l'alcool. Les bases étant mises en liberté par un alcali, on ajoute de l'acide picrique jusqu'à saturation ; on

1. *Comptes rendus*, t. XLVIII, 342. et *Répert. de chimie pure*, 275, 1859.
2. *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, III, 108 et 776.

sépare des picrates par cristallisation, celui d'éthylamine étant le moins soluble. On transforme enfin ce dernier en chlorhydrate, dont on isole l'alcali artificiel à la manière ordinaire.

4° *Procédé de Mendius.* Il consiste à réduire par l'hydrogène naissant le cyanure de méthyle ou nitrile formique :

$$C^4H^3Az + 2H^2 = C^4H^7Az.$$

Ce procédé est général et s'applique à tous les nitriles.

Pour l'exécuter, on mêle 25 gr. de nitrile à 900 gr. d'eau et à 100 gr. d'acide sulfurique ; on ajoute du zinc au soluté. La réaction terminée, on distille à moitié, et le produit de la distillation, additionné de 150 gr. d'eau contenant 80 gr. d'acide sulfurique, est de nouveau traité par le zinc. On réunit les liqueurs, on les évapore, afin d'isoler la majeure partie du sulfate de zinc par cristallisation. On lave les cristaux à l'alcool, on réunit les eaux de lavage aux eaux mères, on ajoute de l'acétate de plomb, on sépare le sulfate de plomb formé et on se débarrasse du zinc par un courant d'acide sulfhydrique; le liquide filtré, distillé avec un excès de soude caustique, fournit de l'éthylamine, que l'on condense dans de l'acide chlorhydrique.

Propriétés.

L'éthylamine est un liquide incolore, léger, mobile ; elle bout à 18°,7. Versée sur la main, elle se volatilise immédiatement en produisant un froid très vif. Elle ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

A la température de 8°, sa densité est égale à 0,6964 (Wurtz); la densité de vapeur à 27° a été trouvée égale à 1.594 (Izarn), (Théorie : 1,56.)

L'éthylamine est douée d'une odeur ammoniacale très pénétrante ; elle est caustique à la manière de la potasse : une gouttelette, mise sur la langue et laissée un instant seulement, détermine une douleur cuisante et une vive inflammation. (Wurtz.) Elle bleuit énergiquement le papier de tournesol rougi et neutralise les acides aussi bien que l'ammoniaque. Au contact du gaz chlorhydrique, elle répand d'épaisses vapeurs blanches, et l'unique goutte d'acide qu'on y projette, fait entendre un sifflement au moment du contact,

Neutralisé par l'acide sulfurique ($C^4H^7Az + S^2H^2O^8$), elle dégage $28^{cal},55$, un peu plus que l'ammoniaque ($28^{cal},15$, d'après Thomsen).

A l'approche d'un corps en combustion, elle prend feu et brûle avec une flamme jaunâtre. Elle est détruite par les étincelles de la bobine d'induction, avec formation d'azote, d'hydrogène et d'une matière résineuse, qui reste comme résidu. (Buff et Hofmann [1].)

L'éthylamine en vapeur, dirigée lentement à travers un tube de porcelaine rouge, se décompose en donnant de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque, de l'hydrogène contenant un peu d'azote et un gaz carburé; enfin, une petite quantité de cyanogène.

1. *Ann. chem. und pharm.*, t. CXIII, 135.

La vapeur d'éthylamine est vivement absorbée par le charbon de noix de coco ; 1 vol. de ce charbon en prend $124^{vol},5$, à 100°. (Hunter[1].)

En se dissolvant dans l'eau, dans laquelle elle est soluble en toutes proportions, il y a dégagement de chaleur, et on obtient un soluté qui se distingue par une certaine viscosité de la dissolution d'ammoniaque ; par une ébullition prolongée, toute la base est chassée. Toutefois, elle paraît susceptible d'engendrer un hydrate avec l'eau ; en effet, lorsqu'on additionne une solution aqueuse de potasse solide, on obtient deux couches : la couche supérieure, qui est une solution très concentrée d'éthylamine, n'est plus déshydratée par la potasse caustique ; à la distillation, elle dégage d'abord un peu d'éthylamine, puis le tout distillé vers 75°. La couche inférieure laisse déposer des pyramides rhomboïdales volumineuses, constituées par un hydrate de potasse, dont la formation paraît favorisée par la présence de l'éthylamine. (Wallach.)

Le permanganate de potassium transforme l'éthylamine aqueuse en aldéhyde (Carstangen), accompagné d'acide acétique (Wallach et Claisen). Quant aux halogènes, leur action sera examinée plus loin.

L'éthylamine aqueuse précipite les dissolutions métalliques, comme la méthylamine ; toutefois, l'hydrate d'oxyde de cuivre se redissout plus facilement dans cette dernière. En outre, le chlorure de platine n'est pas immédiatement précipité par une solution moyennement concentrée d'éthylamine.

Un fait curieux, c'est la solubilité de l'hydrate d'alumine dans l'éthylamine. En effet, lorsqu'on ajoute une solution d'éthylamine à un soluté d'alun, il se forme un précipité qui disparaît dans un excès de réactif, comme si on avait versé de la potasse caustique. Elle dissout également les précipités qu'elle forme dans les solutions d'or et de ruthénium, ce que ne fait pas l'ammoniaque ; mais elle est sans action sur les précipités formés avec le cobalt, le nickel, le cadmium. Avec les sels d'or, on obtient un corps qui n'offre aucune analogie avec l'or fulminant. Le bichlorure d'étain fournit avec l'ammoniaque un précipité à peine soluble dans un excès de réactif, tandis que celui formé par l'éthylamine est fort soluble dans cette dernière. (Carey, Lea.)

L'éthylamine déplace l'ammoniaque de ses combinaisons : lorsqu'on l'ajoute en excès à du sel ammoniac et qu'on évapore à siccité, il reste comme résidu du chlorhydrate d'éthylamine. Sature-t-on à moitié par de l'acide sulfurique un mélange d'un excès d'éthylamine avec de l'ammoniaque, il reste du sulfate d'éthylamine, accompagné seulement de quelques traces de sulfate d'ammoniaque, circonstance qui permet d'effectuer la séparation des deux bases par le procédé de saturation fractionnée, ou tout au moins, qui permet d'éliminer la majeure partie de l'ammoniaque d'un mélange donné.

L'acide azoteux décompose l'éthylamine avec formation d'azote, d'éther azoteux et d'eau :

$$C^4H^7Az + Az^2O^6 = Az + H^2O + C^4H^4(AzHO^4).$$

Pour observer la formation de l'éther et le dégagement d'azote, il suffit de projeter un cristal d'azotite de potassium dans une solution de chlorhydrate

1. *Journ. chem. Soc.* (2), t. VI, 186

d'éthylamine, additionné d'acide chlorhydrique. En distillant avec du nitrate de potassium une solution d'éthylamine, il passe du nitrite d'éthyle et une petite quantité d'une huile âcre, aromatique, plus légère que l'eau.

Avec l'acide cyanique et l'éther cyanique, l'éthylamine se comporte comme l'ammoniaque. Dans le premier cas, on obtient de l'éthylurée ; dans le second de la diéthylurée :

$$C^2AzHO^2 + C^4H^5Az = C^4H^4(C^2H^4Az^2O^2)$$

$$C^4H^4(C^2AzHO^2) + C^4H^5Az = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (C^2H^4Az^2O^2).$$

Avec l'oxalate d'éthyle, il y a formation de diéthyloxamide.

L'essence de moutarde, éther allylsulfocyanique, absorbe les vapeurs d'éthylamine, à la manière de l'ammoniaque, pour donner naissance à une base, la *thiosinéthylamine*, dont le chloroplatinate a pour formule :

$$C^{12}H^{12}Az^2S^2.HCl.PtCl^2.$$

Traitée par l'oxyde de plomb, cette base, qui est incristallisable, fournit la *sinéthylamine*, $C^{12}H^{12}Az^2$, qui cristallise en aiguilles dendritiques. (Hinterberger.)

Dérivés chlorés, bromés et iodés de l'éthylamine.

DICHLORÉTHYLAMINE

Formules { Équiv. . . $C^4H^5Cl^2Az.$
Atom . . . $C^2H^5Cl^2Az = C^2H^5.AzCl^2.$

Le chlore réagit vivement sur une solution aqueuse d'éthylamine, avec production de chaleur. Il se forme de l'éthylamine dichlorée et du chlorhydrate d'éthylamine :

$$3C^4H^7Az + 4Cl = C^4H^7Az.HCl + C^4H^5Cl^2Az.$$

Pour préparer ce corps, Wurtz conseille de faire arriver du chlore lavé dans une solution d'éthylamine assez étendue, et renfermée dans un tube de 3 centimètres de largeur, terminé inférieurement par une partie étroite d'un centimètre seulement de diamètre. A mesure que le chlore arrive au contact de la solution, il est absorbé, et, pour éviter une décomposition ultérieure, il convient de refroidir fortement le tube. Le produit chloré tombe goutte à goutte au fond du tube. La réaction est terminée lorsque l'absorption cesse de se manifester. On obtient ainsi un liquide jaune, liquide, rempli parfois de petits cristaux, provenant sans doute de l'action d'un excès de chlore. Pour le purifier, on l'agite avec de l'eau et on le rectifie par du chlorure de calcium.

On obtient un meilleur rendement, d'après Tcherniak, en opérant de la manière suivante :

100 grammes de chlorhydrate d'éthylamine sont distillés, par portions de 25 grammes, avec 250 grammes de chlorure de chaux, amené en consistance de bouillie épaisse avec de l'eau. On chauffe le mélange et on continue la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttelettes huileuses.

Le produit des quatre distillations est traité une seconde fois par 250 grammes de chlorure de chaux. On obtient facilement une huile dont le poids est sensiblement le même que celui du chlorhydrate employé. On lave avec de l'eau, avec de l'acide sulfurique très étendu, puis avec une solution de soude très diluée, enfin avec de l'eau pure ; on sèche sur du chlorure de calcium et on fractionne, de manière à recueillir facilement ce qui passe à 88-89°.

C'est un liquide jaune d'or, très réfrangible, dont l'odeur rappelle à la fois celle de la chloropicrine et de l'acide hypochloreux. Elle bout à 89-90°, sous la pression de 0,762 (Tcherniak) ; sa densité à 15° est égale à 1,25; à 1,2397, à la température de 5°. Refroidie dans un mélange réfrigérant d'acide carbonique solide et d'éther, elle se contracte sensiblement, mais sans se solidifier. Elle ne se combine pas avec les acides.

Elle réagit avec une extrême énergie sur le zinc-éthyle, même en présence de l'éther, et le produit de la réaction renferme de la triéthylamine :

$$C^4H^5Cl^2Az + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Zn^2 = 2ZnCl + Az \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5. \end{matrix}\right.$$

Placée sous une couche d'eau et traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, elle est décomposée avec formation d'éthylamine, d'acide chlorhydrique et de soufre [1].

$$C^4H^5Cl^2Az + 2H^2S^2 = 2S^2 + HCl + C^4H^7Az.HCl.$$

Chauffée avec de l'éther, elle engendre du chlorhydrate d'éthylamine, de l'aldéhyde et une matière très volatile, non azotée. L'eau, à 170°, la décompose d'une manière analogue, avec production d'un acide chloré; la solution étant additionnée de nitrate d'argent, on précipite les trois quarts du chlore de la dichloréthylamine, à l'état de chlorure d'argent[2].

La dichloréthylamine est aisément attaquée par la potasse caustique, avec formation d'acide acétique et d'ammoniaque :

$$C^4H^5Cl^2Az + 3KHO^2 = 2KCl + C^4H^3KO^4 + AzH^3 + H^2O^2.$$

Elle échange avec facilité son chlore contre l'hydrogène de beaucoup de matières organiques, ce qui en fait un chlorurant énergique. C'est ainsi qu'elle s'empare de l'hydrogène de l'acide acétique pour régénérer l'éthylamine et engendrer des acides acétiques chlorés.

Elle se conserve bien lorsqu'elle est chimiquement pure; mais le plus souvent elle se décompose spontanément, avec production d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque, d'acétonitrile, de chlorure d'acétyle (Köhler). Parmi les impu-

1. Bäyer. *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CVII, 281
2. Wilm. *Deutsch. chem. Gesellsch.*. 4 v.; 1870.

retés qu'elle peut contenir, on a signalé la présence du chloroforme, dont on s'explique la formation d'après les équations suivantes :

$$5C^4H^5Cl^2Cz = 3C^4H^7Az + 2C^4H^2Cl^5AzCl^2.$$

$$C^4H^2Cl^5AzCl^2 = C^2HCl^5 + C^2AzCl + HCl.$$

Dans la préparation de l'éthylamine bichlorée au moyen du chlorure de chaux, on observe en effet la formation d'un gaz qui possède l'odeur caractéristique du chlorure de cyanogène et dont le dégagement précède la distillation du liquide.

Pour expliquer la disparition des propriétés basiques dans l'éthylamine bichlorée, Wurtz a admis que le chlore prend la place des deux équivalents d'hydrogène basique de l'ammoniaque :

$$3Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^4H^5\end{matrix}\right. + 4Cl = 2HCl.Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\C^4H^5\end{matrix}\right. + Az\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\C^4H^5\end{matrix}\right.$$

Cette manière de voir, combattue tour à tour par Erlenmeyer, Kékulé, Ladenburg, a été admise par Meyer et défendue plus récemment par Teherniak.

Dibrométhylamine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix}\text{Équiv. . .} & C^4H^5Br^2Az.\\ \text{Atom . . .} & C^2H^5.AzBr^2 = C^2H^5.AzBr^2.\end{matrix}\right.$$

Le brome se décolore dans une solution aqueuse d'éthylamine pure et donne de l'éthylamine bibromée, qui se dissout dans le bromhydrate d'éthylamine formé simultanément. Afin de modérer la réaction, il est bon de refroidir à la glace.

Lorsque la coloration persiste, et que la réaction est terminée, on agite le liquide avec de l'éther, qui s'empare du produit bromé ; on lave avec une solution étendue de potasse pour enlever le brome libre et on abandonne l'éther à l'évaporation spontanée.

L'éthylamine bibromée est liquide ; sa densité est plus grande que celle de l'eau ; son odeur rappelle celle du dérivé bichloré.

Diiodoéthylamine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix}\text{Équiv. . .} & C^4H^5I^2Az.\\ \text{Atom . . .} & C^2H^5I^2Az = C^2H^5.AzI^2.\end{matrix}\right.$$

L'iode se dissout dans une solution d'éthylamine en donnant lieu à un dégagement de chaleur et en formant un liquide épais, opaque, coloré en bleu noir, contenant de l'iodhydrate d'éthylamine. Cette réaction donne naissance

à un composé iodé dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes de celles qui appartiennent aux deux dérivés qui précèdent.

A la distillation, il se dégage de l'iode, puis il passe un liquide brun foncé et il reste dans la cornue un résidu charbonneux. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther; la potasse caustique ne le décompose pas immédiatement, mais il s'altère du jour au lendemain et finit par se décomposer complètement; on observe la formation d'iodure de potassium, d'un peu d'iodate, et d'une notable quantité d'un corps cristallin, jaune, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, incristallisable. Ce produit de décomposition iodé n'a pas donné à l'analyse des chiffres concordants, ce qui semble indiquer qu'elle ne constitue pas un composé défini, mais un mélange de plusieurs matières. (Wurtz.)

Sels d'éthylamine.

Les sels d'éthylamine résultent de l'union intégrale des acides avec l'éthylamine; on peut dire aussi qu'ils représentent les sels ammoniacaux correspondants, dont un équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque est remplacé par le groupe éthyle.

Pour séparer les sels d'éthylamine de ceux d'ammoniaque, on les transforme en chlorures ou en sulfates et on traite le mélange par l'alcool absolu, qui s'empare des premiers seulement.

CHLORHYDRATE D'ÉTHYLAMINE

Formules { Équiv. . . . $C^4H^7Az.HCl$.
Atom. . . . $C^2H^7Az.HCl = HCl.C^2H^5.AzH^2$.

Syn. : *Chlorure d'éthylammonium.*

On l'obtient en saturant par de l'acide chlorhydrique une solution d'éthylamine; on évapore à siccité et on reprend le résidu par de l'alcool concentré bouillant. Par le refroidissement, le sel se dépose sous forme de larges feuillets cristallins.

Les cristaux, bien desséchés, commencent à fondre vers 76° et la fusion est complète à 80°. Par le refroidissement, le sel fondu se prend en une masse fendillée, cristallisée, demi-transparente. A une température plus élevée, il émet des vapeurs et commence à entrer en ébullition un peu au-dessus de 300°; il se prend alors par le refroidissement en une masse d'un blanc laiteux, qui ne présente plus rien de cristallin. D'après Fileti et Piccini, la décomposition est très régulière à la température de 270° : le résidu de la distillation est formé de chlorhydrates d'ammoniaque et de diéthylamine, contenant ordinairement quelques traces de sel non décomposé. Les produits volatils sont formés :

1° D'éthylène ;

2° D'éther éthylchlorhydrique ;

3° D'un mélange gazeux d'ammoniaque, de mono et de diéthylamine.

Le chlorhydrate d'éthylamine est un sel déliquescent. Sa solution aqueuse concentrée le laisse parfois déposer sur quelques points sous forme de beaux prismes striés. Traitée par l'amalgame de potassium, elle dégage de l'hydrogène, et il se dissout de l'éthylamine. Lorsqu'on la fait traverser par un courant de chlore, on voit bientôt apparaître, surtout au soleil, un liquide oléagineux, qui s'accumule au fond du flacon ; sous l'influence prolongée du courant gazeux, ce produit se transforme en cristaux d'éthylène perchloré ; d'après cela, il est probable qu'il se forme primitivement un éthane chloré [1].

CHLOROMERCURATES D'ÉTHYLAMINE

D'après Wurtz, on obtient un *chlorhydrate double d'éthylamine et de mercure*, répondant à la formule :

$$C^4H^7Az.HCl + HgCl,$$

lorsqu'on mélange équivalents égaux de sublimé et de chlorhydrate d'éthylamine.

Ce sel, qui cristallise plus facilement que le sel correspondant de méthylamine, ne forme cependant pas des cristaux aussi volumineux. Il se dépose en petites paillettes blanches de sa dissolution alcoolique.

E. Meyer a trouvé que le précipité blanc, qui se forme par l'addition d'éthylamine à une solution de sublimé, n'a pas pour composition $Hg^2ClC^4H^6Az$, en atomes :

$$Hg \left\langle \begin{array}{l} Cl \\ AzH.C^2H^5. \end{array} \right.$$

Köhler, qui a repris cette expérience, a reconnu que le précipité est un mélange de plusieurs corps, à moins qu'on n'admette qu'il soit décomposable par l'eau. Dans ce dernier cas, la réaction se rapprocherait de celle de l'ammoniaque, qui donne avec le sublimé, comme on sait, un précipité décomposable par l'eau en sel ammoniac et en chlorure d'hydroxyldimercurammonium.

Lorsqu'on fait bouillir avec beaucoup d'eau, et au réfrigérant ascendant, le précipité blanc fourni par l'éthylamine, il prend une teinte jaune safranée et offre alors la composition d'un *chlorure d'hydroxyldimercurammonium éthylé*, tandis que la solution aqueuse fournit à l'évaporation le sel double de Wurtz, un chlorhydrate double d'éthylamine et de mercure.

En opérant sur des solutions alcooliques, on obtient un seul produit, analogue à celui que Forster a trouvé pour les précipités blancs phénylés. En effet, d'après Köhler, avec des solutés alcooliques d'éthylamine et de sublimé, il se fait un précipité blanc, cristallin, se dissolvant dans l'acide chlorhydrique et ne laissant qu'un faible résidu de calomel. L'analyse des cristaux conduit à la formule :

$$2HgCl + C^4H^7Az ;$$

En atomes $HgCl^2 + AzH^2.C^2H^5$,

1. Geuther et Hofacker. *Ann. chem. und pharm.*, t. CVIII, 51.

corps analogue à celui qui a été obtenu par Rose et Mitscherlich au moyen de l'ammoniaque, $2HgCl + AzH^3$.

Ce nouveau dérivé se colore en jaune, et dégage à chaud de l'éthylamine, sous l'influence de la potasse caustique. L'acide chlorhydrique étendu, à une douce chaleur, le dissout, et le soluté laisse déposer, par évaporation, de grands cristaux feuilletés, se liquéfiant à air libre : c'est le sel double de Wurtz, combinaison de sublimé et de chlorhydrate d'éthylamine.

Chloroplatinate d'éthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^7AzHCl.PtCl^2$.
Atom. . . $(C^2H^7AzHCl)^2PtCl^4 = (C^2H^5.AzH^2)^2PtCl^4$.

Sel qui cristallise en prismes rhomboïdaux, d'un jaune orange (Weltzien)[1].

La densité à 190,5 est égale à 2,25 (F. W. Clarke)[2].

Le *sel de palladium* correspondant possède la même formule. (Reckenschuss.)

Chlorhydrate double d'éthylamine et d'or.

Formules { Équiv. . . $C^4H^7Az,HCl.Au^2Cl^3$.
Atom. . . $C^2H^5Az,H^2HCl,AuCl^3$.

On le prépare directement, comme le chlorhydrate double d'éthylamine et de mercure.

Il est en très beaux cristaux prismatiques, d'un jaune d'or, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. (Wurtz.)

Le *chlorhydrate d'éthylamine et de cyanure mercurique*,

$$C^4H^7Az,HCl.2\,HgCy,$$

cristallise en lamelles. (Köhl et Swoboda[3].)

Sulfhydrate d'éthylamine.

Cette combinaison prend facilement naissance lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans un ballon refroidi, contenant de l'éthylamine anhydre, et rempli d'hydrogène ; les parois du ballon se recouvrent de cristaux incolores.

Ce sel est très fusible et volatil. Par le refroidissement, le sel fondu se prend en beaux cristaux qui semblent appartenir à des prismes obliques à base rectangulaire, terminés par des pointements à quatre faces. Ses vapeurs sont inflammables. A l'air, il se colore en jaune et se résout en gouttelettes jaunes, en attirant l'humidité de l'air. Son soluté dissout le sulfure d'antimoine hydraté et forme une liqueur incolore, qui laisse déposer à l'évaporation une poudre orangée. (Wurtz.)

1. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, 93, 292.
2. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1399, 1879.
3. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, 83, 282.

Azotate d'éthylamine

Formules { Équiv. . . $C^4H^7Az.AzHO^6$.
Atom. . . $C^2H^7.AzHO^3$.

On l'obtient en saturant l'éthylamine par de l'acide nitrique. A l'évaporation au bain-marie, la solution est susceptible de laisser déposer des cristaux lamelleux, légers, très déliquescents, paraissant remplir entièrement le liquide sirupeux au sein duquel ils se sont formés ; mais, en réalité, la proportion en est à peine suffisante pour une analyse, et le liquide sirupeux, séparé des cristaux, refuse de cristalliser, même dans le vide sec.

A chaud, le liquide sirupeux et incolore ne tarde pas à se décomposer ; il se colore et dégage continuellement des gaz. Une fois commencée, la réaction continue d'elle-même, sans qu'il soit nécessaire de chauffer ; elle devient même tellement tumultueuse qu'il se dégage des torrents gazeux, mêlés d'une vapeur condensable en brouillards jaunes fort épais. Le résidu est constitué par une masse charbonneuse, tandis que le récipient contient un liquide aqueux, brun, contenant quelques gouttelettes huileuses, douées d'une odeur désagréable. Les gaz sont combustibles et brûlent avec une flamme jaune, livide, ce qui indique la présence d'un corps azoté. (Wurtz.)

D'après von Long, l'azotate d'éthylamine est en cristaux rhombiques, isomorphes avec le nitrate de potassium [1].

Suivant Linnemann, on obtient facilement l'*azotite d'éthylamine* en faisant réagir une solution aqueuse de chlorhydrate d'éthylamine sur l'azotite d'argent. Sa solution dégage à chaud de l'azote et se transforme en alcool éthylique [2].

Acétate d'éthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^7Az.C^4H^4O^4$.
Atom. . . $C^2H^7Az.C^2H^4O^2$.

Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'éthylamine dans un ballon refroidi contenant de l'acide acétique cristallisable, il se forme une masse cristalline, très déliquescente, d'une blancheur éclatante.

Au contact de l'anhydride phosphorique, ce sel se charbonne, sans donner naissance à un composé correspondant à l'acétonitrile. (Wurtz.)

Sulfate d'éthylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^7Az)^2.S^2H^2O^8$.
Atom. . . $(C^2H^5AzH^2).SHO^4$.

Sel déliquescent, incristallisable, très soluble dans l'alcool, se desséchant dans le vide en une masse gommeuse, transparente.

1. *Wien Aakadem. Bern.* (2), t. LV, 408.
2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIV, 129.

Sa solubilité dans l'alcool permet de séparer l'éthylamine de la méthylamine. Pour séparer un mélange d'ammoniaque de méthylamine et d'éthylamine, on sature les trois bases par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on reprend le mélange par l'alcool absolu, véhicule qui laisse de côté la presque totalité du chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que les deux autres chlorhydrates, qui restent en dissolution, sont transformés en sulfates; ceux-ci sont repris par l'alcool qui ne dissout que le sulfate d'éthylamine. (Wurtz.)

Le *sulfate double d'éthylamine et de zinc* et l'*alun d'éthylamine* ont été préparés par Carey Lea. Ce dernier sel, qui répond à la formule

$$C^4H^7AzSHO^4.Al^2O^3 3SO^3 + 12H^2O^2,$$

cristallise en octaèdres, qui se dissolvent dans 6 p. 69 d'eau, à la température de 25°.

Suivant Kenner et Sthamer, cet alun cristallise tantôt en octaèdres réguliers, tantôt en prismes, qui donnent des octaèdres par recristallisation [1].

Meyer a obtenu des combinaisons cristallisées du sulfate d'éthylamine avec le chlorure de cuivre, de sulfate de cuivre, le sulfate de magnésium; ce dernier sel a pour formule :

$$(C^4H^7Az)^2S^2H^2O^8.S^2Mg^2O^8 + H^2O^2.$$

Phosphate éthylammonio-magnésien.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^7Az)^2.Mg^2H^2Ph^2O^8 + 5H^2O^2.$
Atom. . . $C^2H^5.AzH^3.MgPhO^4 + 5H^2O.$

Sel qui se prépare comme le phosphate ammoniaco-magnésien. C'est un précipité blanc, floconneux, qui devient peu à peu cristallin. Il est plus soluble dans l'eau que le sel d'ammoniaque correspondant [2].

Molybdate d'éthylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^7Az)^2.H^2Mo^4O^{14}.$
Atom. . . $(C^2H^7Az)^2,H^2Mo^2O^7.$

L'acide molybdique se dissout dans l'éthylamine; la solution donne par évaporation des paillettes blanches, qui jaunissent à la dessiccation. Ce sel abandonne à l'air de l'éthylamine et devient acide.

Oxalate d'éthylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^7Az)^2.C^4H^2O^8.$
Atom. . . $(C^4H^7Az)^2.C^2H^2O^4.$

Il se prépare directement en saturant l'éthylamine par l'acide oxalique. Il

1. Même recueil, t. XII, 172.
2. Meyer. *Journ. für prakt. chem.*, t. LXII, 151.

cristallise à l'évaporation en cristaux rhomboïdaux droits, dont les sommets sont modifiés par des facettes.

A chaud, il perd deux molécules d'eau et se transforme en éthyloxamide :

$$(C^4H^7Az)^2.C^4H^2O^8 = 2H^2O^2 + C^{12}H^{12}Az^2O^4.$$

Lorsqu'on le mélange avec un excès d'acide oxalique et qu'on maintient l'oxalate acide en fusion au bain d'huile, et à une température de 180°, il fournit une petite quantité d'*acide éthyloxamique*.

Ethyloxamide.

On prépare facilement ce composé en faisant réagir l'éthylamine sur l'éther oxalique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^4H^2O^8 + 2C^4H^7Az = 2C^4H^6O^2 + C^{12}H^{12}Az^2O^4.$$

Il se distingue de l'oxamide par une plus grande solubilité dans l'eau et dans l'alcool, dernier véhicule qui l'abandonne en belles aiguilles cristallines. Il est volatil et se condense en cristaux lanugineux à la surface des corps froids. La potasse le dédouble en acide oxalique et en éthylamine, tandis que l'acide phosphorique anhydre le charbonne.

Éthylacétamide.

L'éther acétique se dissout aisément dans l'éthylamine aqueuse. Évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide sec, la solution reste sous forme d'un liquide sirupeux, incristallisable.

L'éthylacétamide se distingue de l'acétamide par sa volatilité et par son état liquide. Il entre en ébullition vers 200° et distille sans éprouver de décomposition notable.

DIÉTHYLAMINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{matrix} \text{Équiv.} \ldots & C^8H^{11}Az = (C^4H^4)^2.AzH^3. \\ \text{Atom.} \ldots & C^4H^{11}Az = (C^2H^5)^2AzH. \end{matrix} \right.$$

Préparation.

Elle prend naissance, en même temps que l'éthylamine, lorsqu'on attaque par l'ammoniaque l'éther iodhydrique. On opère la séparation des bases par le procédé d'Hofmann ; mais on l'obtient difficilement pure par ce moyen.

Carey Lea obtient les deux bases par l'action de l'ammoniaque sur l'azotate d'éthyle et opère la séparation par la cristallisation de leurs picrates, celui de diéthylamine étant le plus soluble des deux.

Pour avoir la diéthylamine pure, il est préférable de modifier le procédé d'Hofmann.

On sait que ce procédé consiste à verser dans le mélange des trois éthylamines anhydres de l'éther oxalique sec, en léger excès : l'éthylamine fournit de l'éthyloxamide, la diéthylamine se transforme en diéthyloxamate d'éthyle, liquide insoluble dans l'eau, tandis que la triéthylamine ne réagit pas. Mais il se forme en même temps un monoéthyloxamate d'éthyle, qui s'ajoute au diéthyloxamate, et comme ces deux éthers ont des points d'ébullition très voisins (250-260°), on ne peut en opérer la séparation par distillation. Pour les séparer, Wallach et Weist refroidissent le mélange des deux éthers, un peu de diéthyloxamide se déposant dans ces conditions; puis, traitant le résidu huileux par l'eau froide, le monoéthyloxamate se dissout, tandis que la partie insoluble fournit à la distillation du diéthyloxamate d'éthyle pur qui, par décomposition, donne la diéthylamine.

Duvillier et Buisine conseillent la marche suivante : les eaux mères du diéthyloxamide, additionnées de 8 à 10 fois leur volume d'eau, sont soumises à une longue ébullition de 10 à 12 heures, puis concentrées à un petit volume; par le refroidissement, il se fait une belle cristallisation d'oxalate acide de diéthylamine, produit ultime d'hydratation. Ces cristaux, purifiés par cristallisation dans l'eau, se présentent sous forme de belles aiguilles, qu'il suffit de décomposer par la potasse pour avoir de la diéthylamine parfaitement pure.

Pour préparer la diéthylamine pure, on peut aussi prendre pour point de départ la nitrosodiéthylaniline. On distille le sulfate de cette base avec une lessive de soude très étendue, on recueille les vapeurs dans l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on décompose le chlorhydrate par la potasse très concentrée, en dirigeant les vapeurs diéthyliques à travers un tube rempli de ouate, pour retenir quelques traces d'aniline. (A. Kopp.)

Propriétés.

La diéthylamine est un liquide volatil, très inflammable, très soluble dans l'eau et fortement alcalin; elle bout à 57°. (Hofmann.)

L'oxychlorure de carbone transforme la diéthylamine en tétréthylurée. (Michler.)

L'iodure de méthyle réagit sur la diéthylamine en produisant les iodures de diéthylamine et de diméthyldiéthylammonium[1] :

$$2C^8H^{11}Az + 2C^2H^3I = (C^{21}H^4)^2AzH^3.HI + (C^2H^2)^2(C^4H^4)^2AzH^{21}I.$$

La diéthylamine se rapproche beaucoup de l'éthylamine par l'ensemble de ses réactions. Suivant Carey Lea, on peut l'en distinguer au moyen des trois réactions suivantes :

1° Elle ne précipite pas le chlorure de palladium, ce que fait l'éthylamine;

2° Elle ne redissout pas l'oxyde de zinc précipité;

3° Traitée par le chlorure mercurique, elle donne un précipité qui ne se redissout pas dans un excès de réactif, tandis que l'ammoniaque et l'éthylamine le redissolvent.

1. Meyer et Lecco. *Liebig's Ann.*, t. CLXXX, 180.

En présence de l'iode, la diéthylamine fournit un produit de substitution iodé, sous forme d'une matière huileuse. (Carey Lea.)

Le *chloroplatinate de diéthylamine* est d'un rouge orangé. (Hofmann.) Il répond à la formule

$$C^8H^{11}Az,HCl,PtCl^2.$$

Suivant Weltzien, on peut l'obtenir en beaux cristaux rouge orange, qui appartiennent au type orthorhombique.

DIÉTHYLNITROSAMINE

Formules { Équiv. . . $C^8H^{10}Az^2O^2$.
{ Atom. . . $C^4H^{10}Az^2O = AzO.Az(C^2H^5)^2$.

Syn. — *Nitrosodiéthylamine*. — *Nitrosodiéthyline*.

Lorsqu'on traite le chlorhydrate de diéthylamine par l'azotite de potassium, il se forme un produit volatil qui est à la diéthylamine ce que la nitrosophényline est à l'aniline [1]. Sa formation est accompagnée d'azote et de protoxyde d'azote, sans production d'azotate d'éthyle. L'opération doit être faite dans une grande cornue ; on chauffe au commencement de l'opération, puis on refroidit de temps à autre, dès que le dégagement gazeux commence à devenir tumultueux. La nitrosodiéthylamine se condense dans le récipient, en partie dissoute dans l'eau ; on la sépare de celle-ci au moyen du chlorure de calcium, on décante la couche huileuse surnageante, on la dessèche et on la rectifie dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique.

Ainsi préparée, elle est sous forme d'un liquide oléagineux, légèrement coloré en jaune; sa couleur se fonce au contact de l'air; son odeur est aromatique et sa saveur est brûlante. Elle bout à 176°,9 ; sa densité à 17°,5 est égale à 0,951 ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,36. (Knecht.)

Mise en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour la dissoudre et soumise à l'action de l'acide chlorhydrique concentré, elle se dissout bientôt complètement ; soumis à la distillation, ce liquide dégage du bioxyde d'azote et il reste, comme résidu, un chlorhydrate de diéthylamine, réaction inverse de celle qui donne naissance au dérivé nitrosé :

$$C^8H^{10}Az^2O^2 + H^2O^2 = AzHO^4 + C^8H^{11}Az.$$

Le gaz chlorhydrique sec agit d'une manière analogue sur la diéthylnitrosamine, à cela près qu'au lieu d'acide azoteux, il se dégage un gaz jaune, sans doute du chlorure de nitrosyle [2] :

$$C^8H^{10}Az^2O^2 + 2HCl = AzO^2Cl + C^8H^{11}Az.HCl.$$

1. Geuther et Kreutzlage. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXVIII, 151.
2. Geuther et Schieb. *Journ. prakt. Chem.* (II), t. IV, 435.

La diéthylnitrosamine, chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, se transforme également en diéthylamine[1].

Par contre, elle oppose une grande résistance à l'action des alcalis : elle n'est détruite que vers 155° par la potasse alcoolique, avec dégagement d'azote, d'acide carbonique, d'ammoniaque et d'éthylamine.

L'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium, le sulfate ferreux, le bisulfite de sodium n'ont aucune action sur elle, même à la température de 100°.

L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, l'attaque énergiquement, avec formation de protoxyde d'azote et mise en liberté du générateur :

$$2C^8H^{10}Az^2O^2 + 2H^2 = Az^2O^2 + H^2O^2 + 2C^8H^{11}Az.$$

Enfin, E. Fischer est parvenu à remplacer l'oxygène de la diéthylnitrosamine par de l'hydrogène, à l'aide d'un mélange réducteur de zinc et d'acide acétique, ce qui engendre une matière basique, la *diéthylhydrazine*[2] :

$$C^8H^{10}Az^2O^2 + 2H^2 = H^2O^2 + C^8H^{12}Az^2.$$

TRIÉTHYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{15}Az = (C^4H^4)^3AzH^3$.
Atom. . . $C^6H^{15}Az = (C^2H^5)^3Az^2$.

Préparation.

La triéthylamine, découverte par Hofmann, se forme lorsqu'on chauffe la diéthylamine avec de l'éther bromhydrique, et qu'on distille le nouveau bromure avec de la potasse. On a vu aussi qu'elle se produit dans l'action de l'éther iodhydrique sur l'ammoniaque, et on a indiqué précédemment le moyen d'effectuer sa séparation des autres bases éthylées au moyen de l'éther oxalique. La triméthylamine prend naissance dans la distillation de l'hydrate de tétréthylammonium. (Hofmann.)

Hofmann l'a obtenue en attaquant le cyanate d'éthyle par l'éthylate de sodium :

$$C^4H^4(C^2AzHO^2) + 2C^4H^5NaO^2 = C^2Na^2O^6 + (C^4H^4)^3AzH^3.$$

Carey Lea l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'éther azotique ordinaire. A cet effet, on prend trois volumes d'éther, autant d'ammoniaque aqueuse et deux volumes d'alcool absolu ; on introduit le mélange dans des tubes scellés et on chauffe pendant quatre heures à la température de 100°. On sature le contenu des tubes par l'acide azotique, on évapore au bain-marie et on reprend la masse pâteuse par quatre volumes d'alcool absolu, puis on

1. *Zeitschr. Chem.*, 159, 1868.
2. *Liebig's Ann.*, t. CXCIX, 308.

ajoute au soluté alcoolique une quantité convenable de lessive de soude. Les produits de la distillation sont condensés dans un mélange formé de 3 volumes d'azotate d'éthyle et de deux volumes d'alcool absolu, le tout étant fortement refroidi. Le liquide est introduit dans de nouveaux tubes scellés, puis chauffé une seconde fois au bain-marie.

Dans cette série d'opérations, il se forme très peu d'éthylamine, surtout de la diéthylamine et de la triéthylamine, cette dernière représentant le quart environ des bases éthyliques. En saturant le mélange avec de l'acide picrique, le picrate de diéthylamine se sépare, sous forme d'un liquide huileux, dense, tandis que ceux d'éthylamine et de triéthylamine cristallisent en aiguilles jaunes; on décompose ces deux picrates solides par un alcali, on distille de manière à recueillir les bases dans un récipient contenant de l'eau. En agitant ce soluté avec de l'éther, celui-ci s'empare de la triéthylamine, tandis que l'éthylamine reste en dissolution dans l'eau.

D'après Duvillier et Buisine, le mélange d'éthylamine et de diéthylamine qu'on obtient par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther chlorhydrique, chauffé avec le même éther à 100°, se transforme pour plus de moitié en triéthylamine, un septième seulement constituant du chlorure de tétréthylammonium, tandis que le reste est constitué par le mélange non attaqué.

Propriétés.

La triéthylamine est un liquide incolore, plus léger que l'eau, dans laquelle elle est peu soluble; le soluté aqueux est très alcalin et possède une odeur ammoniacale non désagréable; elle est inflammable et bout à 91°.

Chauffée avec de l'éther chloracétique, vers 100°, elle fournit le chlorure d'un ammonium composé, celui de *triéthyloxacétyléthylammonium* $C^{20}H^{22}AzO^{4}$, en atomes :

$$C^{10}H^{22}O^{2}Az = Az \begin{cases} (C^{2}H^{5})^{3}. \\ (C^{2}H^{2}O^{2}.C^{2}H^{5}). \end{cases}$$

On le sépare du chlorure de tétréthylammonium, qui prend naissance simultanément, en transformant les chlorures en chloroplatinates, celui du dernier dérivé étant beaucoup plus soluble que l'autre. On prépare le chlorure pur en soumettant son chloroplatinate à l'action de l'hydrogène sulfuré. Le chloroaurate cristallise en aiguilles fusibles à 100°. Lorsqu'on traite le chlorure par l'oxyde d'argent, en vue d'isoler l'ammonium composé correspondant, on n'obtient que de l'hydrate de triéthyloxacéthylammonium (Hofmann), dernier corps qui joue le rôle de base et fournit des sels cristallisés : un azotate, un sel d'or, de platine, un iodure, etc.

La triéthylamine donne avec les solutés métalliques des réactions qui ont été étudiées par Carey Lea.

La solution aqueuse précipite les sels de nickel en vert; ceux de cobalt en bleu verdâtre; les protosels d'étain en blanc; l'azotate d'argent en brun; le perchlorure d'antimoine en brun rougeâtre; les sels d'urane en jaune; ceux

de mercure en blanc jaunâtre, et ceux de fer en vert grisâtre ; ceux de cuivre en bleu, de manganèse en blanc brunâtre; elle précipite en blanc ceux de magnésium, de cérium, de zircone, de glucine, de cadmium, de zinc, et tous ces précipités sont insolubles dans un excès de réactif; tandis que la triétylamine réduit le précipité qu'elle forme avec le bichlorure d'étain et les sels d'alumine. Elle ne précipite pas les sels de palladium.

Sa réaction la plus caractéristique est celle qu'elle fournit avec le chlorure d'or : le précipité noircit promptement; il se forme du protoxyde d'or et de l'aldéhyde.

Suivant Geuther et Schultze, le chlorhydrate de triéthylamine, chauffé avec de l'azotite de potassium, engendre de la diéthylamine; mais cette réaction a été contestée : suivant Heintz, cette formation doit être attribuée à la présence de la diéthylamine dans la triéthylamine employée.

Le *bromhydrate de triéthylamine*,

$$C^{12}H^{15}Az.HBr,$$

est en beaux cristaux fibreux, pouvant atteindre jusqu'à plusieurs pouces de longueur. (Hofmann.)

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{15}Az.HCl,$$

cristallise aisément en lamelles blanches, non déliquescentes. (Carey Lea.)

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{15}AzHCl.PtCl^2,$$

cristallise en prismes rhombiques, orangés, très réguliers, d'une grande dimension, peu solubles dans l'eau. (Hofmann.)

Le *sulfate* et l'*azotate* sont déliquescents. Évaporé dans le vide, le premier laisse une masse confusément cristallisée; le second reste sous forme d'un sirop épais.

Le *ferrocyanure acide*,

$$[(C^4H^4)^3AzH^3]H^2.Fe(C^2Az)^3,$$

est constitué par des lamelles brillantes, qui bleuissent à l'air et qui sont beaucoup moins solubles que les composés correspondants de l'éthylamine et de la diéthylamine. Le peu de solubilité de ce sel permet la séparation de la triéthylamine du mélange basique qui la renferme. (E. Fischer.)

HYDRATE DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{21}AzO^2 = (C^4H^4)^4AzH^4O.OH.$
{ Atom. . . $C^8H^{21}AzO = (C^2H^5)^4Az.OH.$

Lorsqu'on ajoute de l'iodure d'éthyle anhydre à de la triéthylamine, desséchée sur de l'hydrate de potasse, le mélange se trouble légèrement et il y a dégagement de chaleur. La réaction est graduelle, et, au bout de quelques

jours, le tout est converti en une masse solide. A la température de l'eau bouillante, la réaction est énergique et le liquide entre en ébullition ; par le refroidissement, il se concrète en une masse dure, cristalline, d'un blanc de neige, si l'éther n'a pas été employé en excès.

La masse cristalline, ainsi formée, se dissout aisément dans l'eau ; si l'iodure a été employé en excès, il se sépare alors sous forme de gouttelettes huileuses. La purification des cristaux n'entraîne d'ailleurs aucune difficulté, puisqu'il suffit de les dissoudre dans l'eau froide et d'abandonner le soluté à l'évaporation spontanée. Il se dépose alors des cristaux blancs, bien définis, volumineux, qu'on peut aisément séparer d'une petite quantité d'un composé rougeâtre qui ne se forme guère, d'ailleurs, que lorsqu'on opère à la température de l'ébullition. Ces cristaux, qui sont anhydres, résultent de la combinaison directe des deux corps réagissants et constituent l'*iodure de tétréthylammonium :*

$$C^{12}H^{15}Az + C^{4}H^{5}I = C^{16}H^{21}AzI.$$

Chauffés rapidement, ces cristaux fondent et reproduisent leurs générateurs, qui forment deux couches distinctes, mais qui s'unissent rapidement pour reconstituer l'iodure primitif.

En additionnant la solution aqueuse d'iodure de potasse caustique, il se dépose une masse cristalline, qui n'est autre chose que l'iodure lui-même, lequel est moins soluble dans une eau alcaline que dans l'eau pure. Mais si l'iode ne peut être éliminé par les alcalis, la séparation s'effectue avec la plus grande facilité avec les sels d'argent ; le nitrate, le sulfate, l'oxyde d'argent se comportent avec le composé ioduré exactement comme avec l'iodure de potassium. Avec le nitrate d'argent, par exemple, il se précipite de suite de l'iodure d'argent, et il reste en solution un sel qui cristallise en aiguilles déliquescentes, etc.

Pour obtenir la base à l'état de liberté, on ajoute, par petites portions, de l'oxyde d'argent, récemment précipité, à une solution doucement chauffée d'iodure de tétréthylammonium : il se précipite de l'iodure d'argent et l'hydrate de tétréthylammonium reste en solution ; celle-ci, évaporée dans le vide sec, laisse déposer au bout de quelques jours des aiguilles capillaires, déliquescentes, attirant vivement l'acide carbonique de l'air.

La solution de cet hydrate possède une réaction fortement alcaline et une amertume qui rappelle celle de la quinine ; elle agit sur les tissus à la manière des alcalis caustiques. En la frottant entre les doigts, elle donne la sensation bien connue des alcalis fixes ; en outre, il se manifeste une odeur particulière.

A la manière des alcalis, l'oxyde de tétréthylammonium saponifie les corps gras. C'est ainsi qu'il donne avec le beurre de cacao un beau savon mou, possédant toutes les apparences du savon de potasse ordinaire. Il détermine des changements isomériques sur certaines substances azotées ; par exemple, il transforme aisément la furfuramide en furfurine.

Comme la potasse, il décompose l'éther oxalique en acide oxalique et en alcool ; il dégage l'ammoniaque des sels ammoniacaux, même à froid.

On peut le substituer à la potasse dans l'essai des sucres, par le procédé

de Crammer. Des dissolutions cuivriques de sucre de canne ou de sucre de raisin sont-elles additionnées d'oxyde de tétréthylammonium, on obtient un précipité bleu clair d'hydrate de protoxyde, qui se dissout dans un excès de la base, en formant une dissolution bleu foncé, nuancée de vert; mais à l'ébullition, le sucre de canne laisse déposer un précipité verdâtre, qui n'est que lentement et incomplètement converti en oxyde cuivreux; avec le sucre de raisin, la réduction est instantanée sous l'influence de la chaleur.

Les réactions de cet oxyde avec les sels métalliques assimilent ce composé aux alcalis caustiques. (Hofmann.)

Sels de baryum	Précipité blanc hydraté, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de strontium	Précipité blanc d'hydrate de la base, insoluble dans un excès de l'oxyde.
Sels de calcium	Précipité blanc, insoluble dans un excès.
Sels de magnésium	Précipité blanc, insoluble.
Sels d'aluminium	Précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de l'oxyde.
Sels de chrome	Précipité verdâtre du sesquioxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de nickel	Hydrate vert pomme de protoxyde, insoluble.
Sels de cobalt	Hydrate rose de protoxyde, insoluble.
Sels ferreux	Précipité vert de protoxyde hydraté, insoluble.
Sels ferriques	Précipité brun de sesquioxyde hydraté, insoluble.
Sels de zinc	Hydrate blanc de protoxyde, soluble dans un excès de réactif.
Sels de plomb	Mêmes caractères que le précédent.
Sels d'argent	Précipité brun, insoluble dans un excès.
Sels mercureux	Sous-oxyde, noir, insoluble.
Sels mercuriques	Précipité rouge, probablement un sel double devenant jaune sous l'influence d'un excès de réactif.
Sels de cuivre	Protoxyde bleu, hydraté, insoluble dans un excès de réactif, devenant noir à l'ébullition.
Sels de cadmium	Hydrate blanc de protoxyde, insoluble dans un excès de réactif.
Sels de bismuth	Sesquioxyde hydraté, soluble dans un excès.
Sels d'étain :	
1° Protoxyde	Précipité blanc, soluble dans un excès.
2° Bioxyde	Bioxyde hydraté blanc, soluble dans un excès.
Sels d'or	Précipité jaune, sel double.
Sels de platine	Précipité jaune, sel double.

D'après ce tableau, on voit que les sels métalliques, à l'exception de ceux de chrome, dont l'oxyde ne se redissout pas dans un excès de la base, présentent les mêmes réactions avec la potasse et l'oxyde de tétréthylammonium.

Ni la pile, ni l'amalgame de potassium ne mettent en liberté l'ammonium composé $(C^4H^4)^4Az$, correspondant au radical hypothétique ammonium AzH^4.

Lorsqu'on ajoute l'oxyde concentré à des dissolutions alcalines d'iodure de potassium, l'iodure cristallisé de tétréthylammonium est immédiatement précipité, précipitation due à l'instabilité de l'iodure dans les dissolutions alcalines, et non à la nouvelle base possédant une plus grande affinité pour l'iode que le potassium, dont l'oxyde se trouve ainsi mis en liberté.

Une dissolution modérément concentrée d'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium peut être portée à l'ébullition sans subir aucune altération, mais lorsque la concentration est devenue très grande, la décomposition commence, même à la température du bain-marie. Toutefois, en opérant sous une cloche sulfurique et dans le vide, on peut obtenir la base à l'état sec : il se dépose des aiguilles capillaires, extrêmement déliquescentes, attirant vivement l'acide carbonique de l'air, à la manière de la potasse caustique. Abandonnés longtemps dans le vide, ces cristaux finissent par disparaître, et le tout se dessèche sous forme d'une masse à demi solide, qui tombe rapidement en *deliquium* au contact de l'air, en se carbonatant. Bien que l'analyse soit à peu près impossible, on peut conclure, avec Hofmann, que la base sèche répond à la formule :

$$C^{16}H^{21}AzO^{2} = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\} AzO.HO,$$

correspondant à l'hydrate de potassium

$$KHO^{2} = KO.HO.$$

Quant aux cristaux capillaires, il est évident qu'ils contiennent plusieur équivalents d'eau de cristallisation et qu'ils constituent probablement l'analogue de l'hydrate de potassium :

$$KHO^{2} + 2H^{2}O^{2}.$$

Lorsqu'on chauffe l'hydrate sec, il se décompose, même à la température de l'eau bouillante; il se dégage une forte odeur ammoniacale, le produit se boursoufle, avant de se volatiliser. On obtient ainsi de l'eau, de la triéthylamine et un gaz inflammable qui n'est autre chose que de l'éthylène :

$$(C^{4}H^{4})^{4}AzH^{3}O.OH = H^{2}O^{2} + C^{4}H^{4} + (C^{4}H^{4})^{3}AzH^{3};$$

réaction qui permet, comme on l'a vu, d'obtenir la triéthylamine.

Le chlore, le brome, l'iode donnent avec l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium des dérivés dépourvus de propriétés alcalines; le dérivé bromé cristallise dans l'alcool en magnifiques aiguilles orangées.

Avec l'acide cyanique on obtient un composé cristallisé, sans doute la tétréthylurée.

Sels de tétréthylammonium.

On voit que, pour expliquer l'isomorphisme des sels d'ammonium avec les sels alcalins, on a imaginé la théorie de *l'ammonium*, le radical AzH^{4} jouant le

rôle d'un métal, du potassium, par exemple. En remplaçant les quatre équivalents d'hydrogène par de l'éthyle, C^4H^5, on obtient le tétréthylammonium,

$$Az(C^4H^5)^4,$$

corps qui n'a pu être isolé, pas plus que l'ammonium, mais dont on peut admettre l'existence dans les sels et dans l'hydrate de tétréthylammonium.

Ces sels, qui ont été découverts par Hofmann, se préparent ordinairement par double décomposition, en partant de l'iodure obtenu au moyen de l'iodure d'éthyle et de la triéthylamine.

Chlorures et bromures de tétréthylammonium.

Sels cristallisables, déliquescents.

Iodures de tétréthylammonium.

On a vu plus haut comment on prépare le *protoiodure* et l'on a indiqué ses principales propriétés.

Le *triiodure*,

$$(C^4H^4)^4AzH^3.I^5,$$

se forme lorsqu'on abandonne pendant quelques mois un mélange d'iodure d'éthyle avec un soluté alcoolique d'ammoniaque. On l'obtient plus rapidement en chauffant avec de l'iode le produit de la réaction de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle.

Il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant. Il se dépose en gros cristaux de ses solutions dans l'iodure d'ammonium et de potassium, et dans les iodhydrates des éthylamines. Les cristaux, qui sont d'un noir bleuâtre, sont en réalité d'un brun rougeâtre par transmission, et d'un bleu azuré par réflexion. Suivant Hardinger, ce sont des prismes quadratiques.

Bouilli avec de la potasse, ce triiodure donne de l'iodure de potassium, de l'iodate de potassium et de l'iodoforme. La potasse alcoolique le décompose partiellement, car la solution alcoolique précipite par le nitrate d'argent. (Weltzien.)

Le *pentaiodure de tétréthylammonium*,

$$(C^4H^4)^4AzH^5.I^5,$$

prend naissance lorsqu'on ajoute, en quantité suffisante, une solution alcoolique d'iode à une solution chaude d'iodure de tétraméthylammonium; par le refroidissement, il se dépose des aiguilles à éclat métallique.

Si l'on ajoute de l'iode en quantité insuffisante pour produire ce pentaïodure, il se forme en outre du triiodure; en évaporant le soluté, on obtient d'abord le premier composé, puis un mélange des deux sels, qu'on peut séparer mécaniquement. On opère la précipitation par cristallisation dans l'eau.

Indépendamment de ces combinaisons, il en existe plusieurs autres qui renferment à la fois de l'iode et du chlore.

C'est ainsi qu'en faisant réagir le chlore sur un soluté d'iodure de tétréthylammonium, on obtient un *iodochlorure* qui répond à la formule :

$$(C^4H^4)^4AzH^3.I.Cl^3,$$

et dont le soluté perd du chlore à l'évaporation, même au bain-marie. Il se transforme dans ce cas en un autre dérivé :

$$(C^4H^4)^4AzH^3.I.Cl^3,$$

qui prend également naissance dans l'action du chlorure d'iode sur l'iodure de tétréthylammonium. L'eau chaude dédouble ce dernier en iodopentachlorure et iododichlorure.

L'*iodobichlorure* cristallise en aiguilles jaunes, penniformes. Il est lui-même peu stable et s'altère au contact de l'eau. (Weltzien.) D'après Hilden, on l'obtient en cristaux volumineux, filiformes, appartenant au système régulier, lorsqu'on additionne, à une douce chaleur, une solution aqueuse de protochlorure d'iode de chlorure de tétréthylammonium dans de l'acide chlorhydrique étendu. Les réactions sont analogues à celles du chlorure d'iode[1].

Le *tribromure de tétréthylammonium*,

$$(C^4H^4)^4AzH^3.Br^3,$$

s'obtient sous forme d'un précipité rouge, cristallin, lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à une solution aqueuse de bromure de tétréthylammonium. Il cristallise dans l'alcool en belles aiguilles orangées, très solubles dans l'alcool et dans le sulfure de carbone, moins facilement dans le chloroforme. Il fond à 78°, sans décomposition. Le brome en excès paraît s'y combiner pour former un produit peu stable. L'iode, dissous dans l'iodure de potassium, le transforme en triiodure[2] :

$$(C^4H^4)^4AzH^3.Br^3 + 3KI = 3KBr + (C^4H^4)^4AzH^3.I^3.$$

Chloroplatinate de tétréthylammonium :

$$C^{16}H^{20}AzCl.PtCl^2 = (C^4H^4)^4AzH^4Cl.PtCl^2.$$

En ajoutant une solution de chlorure platinique au chlorure de tétréthylammonium, il se forme de suite un précipité jaune orange, qui ressemble au sel correspondant d'ammonium ou de potassium. Il est légèrement soluble dans l'eau, encore moins facilement dans l'alcool ou dans l'éther (Hofmann) ; il cristallise en cubo-octaèdres réguliers[3].

1. Tilden. *Journ. chem. Soc.* (II), t. IV, 145.
2. Marquart. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 284, 1870.
3. Müller. *Ann. Chem. und Pharm.*, t. XCIII, 273.

Ferricyanure de tétréthylammonium :

$$[(C^4H^5)^4Az]^3.Fe^2(C^2Az)^6 + 4H^2O^2.$$

Ce sel, qui est très altérable, a été obtenu par Bernheimer en traitant l'iodure par le ferricyanure d'argent, récemment précipité et maintenu en excès. La solution filtrée, concentrée sous une cloche sulfurique, laisse déposer des paillettes jaunes, brillantes.

Le *ferricyanure de tétraméthylammonium* est un sel analogue qui se prépare de la même manière, mais qui retient seulement trois molécules d'eau. Il cristallise en petits prismes quadratiques, hygroscopiques, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool froid et dans l'éther. Il se décompose à chaud, sans fondre, et en dégageant des gaz qui renferment de la méthylamine.

Iodomercurates.

Il en existe plusieurs, qui ont été décrits par Hofmann, Müller, Somsenschein, etc.

L'*iodomercurate*,

$$[(C^4H^4)^4AzH^4I]^2 + 10HgI,$$

a été préparé par Hofmann en faisant bouillir l'oxyde de tétréthylammonium avec du biiodure de mercure ; celui-ci perd sa couleur rouge et se convertit en un composé jaune, qui fond et se rassemble au fond du vase, sous forme d'une couche transparente, laquelle ne tarde pas à se prendre en une masse cassante, à structure cristalline.

On l'obtient aussi par l'addition d'un grand excès de sublimé à l'iodure de tétréthylammonium : il se produit un mélange d'iode et de chloromercurate, dernier sel qu'on peut enlever par l'eau bouillante.

L'*iodure de tétréthylammonium et de mercure*,

$$2(C^4H^5)^4AzI + 6HgI,$$

se forme par l'action de l'iodure d'éthyle sur la base ammonio-mercurique de Millon. Il fond à 153-154°[1].

L'*iodomercurate*,

$$[(C^4H^5)^4AzI]^2Hg^2I^2,$$

a été préparé par Müller en attaquant le triiodure par le mercure métallique[2].

Sonnenschein a décrit une combinaison d'iodure mercurique, d'iodure de mercure tétréthylammonium et d'iodure de tétréthylammonium, répondant à la formule compliquée :

$$(C^{16}H^{20}AzI)^2(C^{16}H^{19}AzI)^2Hg^2 + 14HgI.$$

1. Risse. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, 224.
2. Müller. Même recueil, p. 6.

On l'obtient en chauffant au bain-marie, pendant plusieurs jours, de l'iodure d'éthyle et du chlorure de mercurammonium AzH^2Hg^2Cl, pulvérisé et trituré avec de l'eau.

Il est sous forme de cristaux jaunes, fusibles à 150°, s'altérant à la lumière, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; le chlore et le brome en déplacent l'iode pour former des cristaux qui rappellent ceux de la naphtaline. Traité par l'oxyde d'argent, il donne un soluté alcalin qui renferme de l'hydrate de tétréthylammonium, alors que l'excès d'argent est séparé par l'hydrogène sulfuré ; mais si, avant l'action de ce dernier, on neutralise la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, on obtient un chloromercurate de tétréthylammonium, qui répond à la formule :

$$[(C^4H^5)^4AzCl]^2.2HgCl$$ [1].

Le *sulfate*, le *nitrate*, le *phosphate* et le *carbonate de tétréthylammonium*, d'après Hofmann, sont des sels cristallisables très solubles et, à l'exception du carbonate, très déliquescents. On peut les obtenir soit en saturant directement l'oxyde par les acides respectifs, soit par double décomposition.

Le *phosphate* se prépare convenablement en chauffant doucement une dissolution d'iodure avec un excès de phosphate d'argent ; selon les proportions, on obtient soit le phosphate ordinaire, soit le pyrophosphate. Le phosphate est fortement alcalin, à la manière du sel de soude correspondant.

Le *sulfate*, d'après Brüning, se prépare aisément de la manière suivante : on chauffe de l'iodure d'éthyle en vase clos avec de l'ammoniaque concentrée, on distille les bases volatiles et l'on ajoute au résidu une solution alcoolique d'iode : il se dépose des cristaux de pentaiodure de tétréthylammonium, qu'on additionne d'une solution aqueuse d'acide sulfureux. On évapore, on traite par l'oxyde d'argent et l'on précipite l'acide sulfurique libre par la baryte hydratée.

Le soluté neutre du sulfate, traité par le cyanure de potassium, donne du carbonate de tétréthylammonium [2].

Sels de bismuth.

On obtient des sels doubles bismuthiques en traitant les solutions alcooliques chaudes des periodures ou des iodures avec des solutions concentrées d'hydrate de bismuth, dans les acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique.

Ces combinaisons, qui sont isomorphes, cristallisent en tables hexagonales régulières. La combinaison iodée

$$3[Az(C^4H^5)^4I] + 2Bi^2I^3,$$

possède une couleur rouge, tandis que les composés iodobromés et chlorobromés correspondants sont jaunes ; le dérivé chloré est incolore [3].

1. Sonnenschein. Même recueil, t. CI, 20.
2. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CIV, 200.
3. Jörgensen. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 464, 1869.

On a encore décrit :

Des sels d'étain, d'arsenic et d'antimoine (Claissen)[1] ;

Un chromate amorphe $Az(C^4H^5)^4CrO^4$; et un perchromate $(C^4H^5)^4Az.Cr^2O^7$;

Un molylédate et un tungstate (Classen) ;

Un picrate, qui fond à 249-251° (Lossen)[2].

BROMURE DE BROMÉTHYLTRIÉTYLAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . $C^4H^3Br(C^4H^4)^3AzH^4Br$.
Atom. . . $C^2H^4Br(C^2H^5)^3Br$.

Dérivé bromé obtenu par Hofmann en faisant réagir le bromure d'éthylène sur la triéthylamine. Traité par l'ammoniaque, il se transforme en bromure d'une base vinylique $C^4H^3(C^4H^5)^3Az.Br$.

ÉTHYLHYDROXYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $AzH^2.C^4H^5.O^2$.
Atom. . . $C^2H^5.(OH)AzH$.

Dérivé obtenu par Lossen et Zanni, en dédoublant par l'acide chlorhydrique l'éther éthylique de l'acide éthylbenzhydroxamique.

Le *chlorhydrate d'éthylhydroxylamine*,

$$HCl.AzH^2(C^4H^5)O^2,$$

est une masse cristalline, déliquescente, soluble dans l'alcool absolu, précipitable par l'éther en paillettes nacrées.

Le *chloroplatinate* forme également avec l'alcool un soluté qui est précipité par l'éther ; il se dépose alors sous forme d'une poudre cristalline ou de cristaux prismatiques, si la précipitation est lente.

L'éthylbenzhydroxamate de méthyle se comporte comme son homologue ; l'acide chlorhydrique le dédouble en méthylhydroxylamine, qui fournit un chlorhydrate moins déliquescent que le précédent. (Zanni et Lossen.)

1. *Jahresbericht der Ch.*. 420, 1864.
2. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*. 181, 375.

ÉTHYLOXYÉTHYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(AzH^2.C^4H^5.O^2)$.
Atom. . . $C^2H^5(OC^2H^5)AzH$.

Ce corps, qui possède la formule d'une diéthylhydroxylamine, prend naissance, à côté de l'éthylhydroxylamine, dans la réduction de l'éther azotique par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Les sels sont plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que ceux de l'hydroxylamine.

La base libre est sirupeuse, soluble, à réaction alcaline, volatile dans un courant de vapeur d'eau.

Le *chlorhydrate*, $C^8H^{11}AzO^2.HCl$, est un corps sirupeux.

Le *chloroplatinate*, $C^8H^{11}AzO^2.HCl.PtCl^2$, est en lamelles orangées, solubles à la fois dans l'eau et dans l'alcool absolu.

Le *sulfate*, $S^2(C^8H^{11}AzO^2)^2O^8$, cristallise en lamelles.

L'*oxalate acide* et l'*oxalate neutre* cristallisent en prismes.

A côté des éthylamines viennent prendre place des bases et des dérivés qui résultent à la fois de l'union de l'ammoniaque avec les alcools éthylique et méthylique. Il serait facile de formuler le tableau complet de ces composés. On va seulement signaler ici quelques-uns de ces dérivés.

Dérivés mixtes.

IODURE DE MÉTHYLTRIÉTHYLAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{18}AzI = (C^4H^4)^3AzH^3.C^2H^3I$.
Atom. . . $C^7H^{18}AzI = (C^2H^5)^3Az.C^2H^3I$.

Un mélange de triéthylamine et d'éther méthyliodhydrique se solidifie rapidement en une masse cristalline, même à la température ordinaire ; à l'ébullition, la combinaison est instantanée.

Cet iodure est très soluble dans l'eau. Le soluté, qui est très amer, est tout à fait neutre ; on précipite par la potasse un liquide huileux, pesant, qui se solidifie graduellement : c'est l'iodure lui-même, qui est moins soluble dans les lessives alcalines que dans l'eau pure.

Il est facilement décomposé par l'oxyde d'argent, pour former l'hydrate correspondant, corps cristallisé qui engendre des sels également cristallisables.

Suivant Müller, lorsqu'on traite par une solution alcoolique chaude d'iode, il fournit un *triiodure*,

$$C^{14}H^{18}AzI^3,$$

qui cristallise en tables carrées, d'un bleu violacé par réflexion, d'un brun rouge par transparence, fondant à 62°. Le pentaiodure n'a pas été obtenu. Avec le mercure métallique, il donne des iodomercurates analogues, à ceux que fournissent les iodures de tétraméthylammonium [1].

L'*iodure d'iodométhyltriéthylammonium*,

$$C^{14}H^{17}I.AzI,$$

en atomes,

$$CH^2I.Az(C^2H^5)^3I,$$

se prépare en attaquant à 100° l'iodure de méthylène par une dissolution alcoolique de triéthylamine. Il est en aiguilles quadratiques solubles dans l'eau, précipitables par la potasse caustique. L'iode qu'il renferme n'est pas déplacé par les sels d'argent. Bouilli avec de l'oxyde d'argent, il perd seulement la moitié de son iode pour former une base iodée ayant pour formule :

$$(C^2HI)(C^4H^4)^3AzH^4O.HO,$$

qui est un hydrate d'oxyde d'iodométhyltriéthylammonium; en atomes :

$$CH^2I.Az(C^2H^5)^3OH.$$

Le *chloroplatinate*,

$$(C^2HI)(C^4H^4)^3AzH^4Cl.PtCl^2 + Aq,$$

cristallise en octaèdres, qui sont assez solubles dans l'eau [2].

IODURE DE DIMÉTHYLDIÉTHYLAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)^2(C^4H^4)^2AzH^4I.$
{ Atom.. . . $(CH^3)^2)(C^2H^5)^2AzI.$

Il a été obtenu par Meyer et Lecco en attaquant la diméthylamine par l'éther méthyliodhydrique :

$$2(C^4H^4)^2AzH^3 + 2(C^2H^3I) = (C^4H^4)^2(C^2H^2)^2AzH^4I + (C^4H^4)^2AzH^4I.$$

On l'obtient également en attaquant la diméthylamine par l'éther iodhydrique ordinaire ;

$$2(C^2H^2)AzH^3 + 2\,C^4H^4HI = (C^2H^2)^2(C^4H^4)^2AzH^4I + (C^2H^2)^2AzH^4I.$$

Le *sel platinique* est soluble dans 100 p. d'eau, à la température de 15°.
Le *picrate* est en longues aiguilles, fusibles à 285°.

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CVII, 225, et *Répertoire de chimie pure*, 101, 1859.
2. Lennontoff, *Berichte der deuts. ch. Gesells.*, VII, 1253.

Le *chlorure* se décompose à la distillation sèche en éther méthylchlorhydrique et en méthyldiéthylamine :

$$(C^2H^2)^2(C^4H^4)^2AzH^4I = C^2H^3I + (C^2H^2)(C^4H^4)^2AzH^3\ ^1.$$

MÉTHYLDIÉTHYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)(C^4H^4)^2AzH^3$.
Atom.. . . $(C^2H^5)^2CH^3Az$.

Alcali tertiaire obtenu dans la distillation sèche du chlorure de diméthyldiéthylammonium. On l'obtient plus commodément en prenant pour point de départ l'hydrate de méthyldiéthylammonium.

IODURE DE TRIMÉTHYLÉTHYLAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{14}AzI = (C^2H^2)^3AzH^3.C^4H^5I$.
Atom. . . $C^5H^{14}AzI = (CH^3)^3Az.C^2H^5I$.

Cet iodure s'obtient en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur la triméthylamine. Avec une dissolution alcoolique et chaude d'iode, il engendre un *triiodure*,

$$C^{10}H^{14}AzI^3,$$

qui fond à 64° et qui se présente sous la forme de petits prismes d'un vert bleuâtre.

Le *pentaiodure* cristallise en petites tables carrées, opaques, à reflets métalliques. Il se produit par l'action de l'eau sur le triiodure, ou mieux par l'action de l'iode en excès sur le protoiodure. (Müller.)

BROMURE DE TRIMÉTHYLBROMÉTHYLAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{13}Br^2Az$.
Atom. . . $C^5H^{13}Br^2Az = C^2H^4Br.Az(CH^3)^3Br$.

Ce dérivé a été obtenu par Hofmann en faisant réagir le bromure d'éthylène à 40-50° sur la triméthylamine.

Il cristallise en aiguilles solubles dans l'eau chaude, non solubles dans l'alcool absolu. Les sels d'argent n'enlèvent que la moitié du brome qu'il

1. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, 180, 177.

contient; mais avec l'oxyde d'argent on précipite tout le brome, avec formation d'une base vinylique, $C^{10}H^{13}AzO^2$.

Le *chlorure platinique*

$$C^{10}H^{13}BrAzCl.Pt.Cl^2$$

cristallise en octaèdres peu solubles dans l'eau (Baeyer).

IODURE DE TRIMÉTHYLIODÉTHYLAMMONIUM.

Formules { Équiv . . $C^{10}H^{13}I^2Az$.
Atom. . . $C^2H^4I.Az(CH^3)^3I$.

obtenu par Baeyer en attaquant, à 120-125°, la bilineurine par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge; on l'obtient encore, mais plus difficilement, par l'action de l'acide iodhydrique par la neurine.

Il est en cristaux opaques, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante. Les sels d'argent ne déplacent que la moitié de l'iode qu'il renferme.

Le *sel de platine*,

$$C^{10}H^{13}IAzCl.PtCl^2,$$

cristallise en octaèdres qui sont peu solubles dans l'eau.

Avec l'oxyde d'argent, on obtient l'hydrate de triméthylvinylammonium (Neurine) : $C^{10}H^{13}AzO^2$.

PROPYLAMINES.

On connaît deux propylamines correspondant aux deux alcools propyliques, l'alcool propylique normal et l'alcool isopropylique.

Propylamine normale.

Formules { Équiv. . . $C^6H^9Az = (C^6H^6)AzH^3$.
Atom. . . $C^3H^9Az = C^3H^7AzH^2$.

Elle a été obtenue, dès l'année 1861, par Mendius en hydrogénant le propionitrile au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, en présence de l'alcool :

$$C^6H^5Az + 2H^2 = C^6H^9Az.$$

On chasse l'alcool, on ajoute de la potasse et l'on distille ; on dessèche le produit sur de la potasse caustique.

Silva conseille de la préparer en prenant pour point de départ l'iodure de propyle, que l'on convertit en cyanate et en cyanure au moyen du cyanate d'argent. On décompose ensuite le mélange par la potasse ; on convertit la base en chlorhydrate ; ce sel, convenablement desséché, est enfin décomposé par la baryte anhydre, pour mettre la base en liberté [1].

Hofmann a obtenu de la propylamine en faisant tomber un mélange de 1 molécule de brome et de 1 molécule d'acide butyrique normal dans une solution de potasse à 10 pour 100, chauffée à 60°, et en agitant continuellement. Ce liquide se décolore et fournit de la propylamine à la distillation [2].

La propylamine est un liquide très alcalin, doué d'une forte odeur ammoniacale. Elle bout à 49°, sous la pression de 0,761 ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,01 (Théorie, 2,04) ; ses poids spécifiques à zéro et à 11° sont représentés par les nombres 0,7283, 0,7134. Elle est inflammable.

Elle colore en bleu les sels cuivriques, précipite l'albumine de ses dissolutions salines, en dissolvant le précipité, comme le fait la potasse caustique ; elle précipite également les sels de magnésie, de fer, de nickel, de cobalt.

Le *chlorhydrate*,

$$C^6H^9Az,HCl,$$

bout à 155-157°. L'acide chromique le transforme en propylamine et en acide propylique (Chapman, Thorpe). L'acide azoteux donne de l'alcool propylique, du propylène et de l'alcool isopropylique. (Meyer, Forster.)

Le *chloroplatinate*,

$$C^6H^9Az.HCl\ PtCl^2,$$

se prépare sans difficulté. Sa solution, d'un jaune orangé, fournit de beaux cristaux orangés, très nets, appartenant au système clinorhombique ; le plan des axes est parallèle à la diagonale horizontale et à peu près perpendiculaire au plan de clivage, la dispersion des axes étant à peine sensible. (Friedel.)

Nitrosodipropylamine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots (C^6H^6)^2AzH^2(AzO^2). \\ \text{Atom.} \ldots (C^3H^7)^2Az(AzO). \end{cases}$$

Elle prend naissance, en même temps que d'autres produits, dans la réaction du nitrite d'argent sur le chlorhydrate de propylamine.

Liquide peu soluble dans l'eau, bouillant à 200-205°, ayant pour densité 0,924 à la température de 14° [3].

1. Silva. *Comptes rendus*, t. LXIX, 475.
2. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 768, 1882.
3. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, 144. 157.

Tripropylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^6H^6)^3AzH^3$.
Atom. . . $(C^3H^7)^3Az$.

Préparée par Romer [1].
Liquide bouillant à 144-146°.

Iodure de triéthylpropylammonium.

Formules { Equiv. . . $(C^6H^6)(C^4H^4)^2AzH^4I$.
Atom. . . $C^3H^7(C^2H^5)^3AzI$.

Sel préparé par Mendius, au moyen de la triéthylamine et de l'iodure de propyle [2].
Il cristallise en longues aiguilles.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^6H^6)(C^4H^4)^3AzH^4Cl.PtCl^2,$$

cristallise en octaèdres orangés.

Isopropylamine.

Formules { Équiv. . . C^6H^9Az.
Atom. . . C^3H^9Az.

L'isopropylamine a été obtenue presque simultanément par Gautier et par Siersch à l'aide de deux méthodes différentes.

D'après Sierch, on obtient un mélange d'iso et de diisopropylamine par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'isobutyronitrile, mélangé de cyanure d'isopropyle, produit par l'action du cyanure d'isopropyle sur le cyanure de potassium. La séparation est facile par distillation fractionnée.

Gautier a obtenu l'isopropylamine en décomposant le chlorydrate d'éthylcarbylamine par une solution très concentrée de potasse caustique.

L'isopropylamine est un liquide mobile, douceâtre, à odeur ammoniacale, très soluble dans l'eau.

1. *Berichte der Deutsch. ch. Gesellsch.*, t. VI, 1101.
2. *Liebig's Ann. der Ch. und Pharm.*, 126, 136.

Elle bout à 32° (Gautier); à 31°,5 (Siersch), sous la pression de 0,743. La densité à 18° est égale à 0,69. L'acide azoteux la transforme en alcool isopropylique (Siersch).

Le *chlorhydrate d'isopropylamine*,

$$C^6H^9Az.HCl,$$

cristallise en cubes. Il est déliquescent. Il fond à 139°,5 et se dissocie en partie dans le vide, vers 150°; il éprouve une décomposition notable, lorsque sa température est maintenue pendant longtemps à 100°. (Gautier.)

Le *chloroplatinate*,

$$C^6H^9Az.HCl.PtCl^2,$$

se présente sous forme de belles lamelles, d'aiguilles aplaties ou d'écailles d'un jaune d'or. Il est assez soluble dans l'eau et même dans l'alcool.

Diisopropylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{15}Az = (C^6H^6)^2AzH^3$.
Atom. . . $C^6H^{15}Az = (C^3H^7)^2AzH$.

Liquide bouillant à 83°,5-84°, sous la pression de 0,743; la densité à 22° est égale à 0,722. Elle possède une saveur caustique et une odeur ammoniacale. Elle est peu soluble dans l'eau et brûle facilement. (Siersch.)

Le *chlorhydrate* est en aiguilles déliquescentes.

Le *chloroplatinate* cristallise en grandes tables d'un jaune rougeâtre, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'alcool éthéré.

Trichloropropylamine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^6Cl^3Az$.
Atom. . . $C^3H^4Cl^3.AzH^2$.

Ce dérivé a été obtenu par Pinner en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le composé dinitré

$$C^6H^4Cl^2(AzO^4)^2.$$

Liquide encore mal connu, qui passe à la distillation sans éprouver d'altération.

Le *chlorhydrate*, qui cristallise en feuillets, est très soluble dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* est en lamelles épaisses, également solubles dans l'eau et dans l'alcool [1].

BUTYLAMINES.

I. Butylamine normale.

1° BUTYLAMINES PRIMAIRES.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{11}Az = (C^8H^8)AzH^3$.
Atom . . . $C^4H^{11}Az = C^4H^2.AzH^2$.

La butylamine normale prend naissance dans plusieurs circonstances [2].

1° Au moyen de l'éther butylcyanurique. (Lieben, Rossi et Meyer.)

2° Par hydrogénation du butyronitile. (Linnemann et Zotta.)

$$C^8H^7Az + 2H^2 = C^8H^{11}Az.$$

3° En réduisant l'hydrure de butylène nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique. (Züblin.)

$$C^8H^9(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^8H^{11}Az.$$

Pour la préparer, on traite par le zinc une solution alcoolique de butyronitrile, additionnée d'acide chlorhydrique ; on répète plusieurs fois l'opération, en distillant le nitrite non attaqué et en le remettant en réaction. On sépare la majeure partie du sel de zinc, à l'état de sulfate, on ajoute de la potasse et l'on agite les eaux mères avec de l'éther, qui s'empare de la butylamine.

La butylamine normale est un liquide mobile, à odeur ammoniacale, bouillant à 75°,5, sous la pression de 0,74. Sa densité à zéro est égale à 0,7555 ; à 20°, elle est de 0,7401, et à 26° de 0,7333. Elle est miscible à l'eau en toute proportion.

Le *chlorhydrate* se présente sous forme d'une masse lamelleuse, d'un aspect gras, fusible à 195° ; au-dessus de cette température, il distille, mais en se décomposant partiellement. Il est déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Traité par le nitrite d'argent, le liquide filtre fournit de l'alcool butylique à la distillation. (Linnemann et Zotta.)

Le *chloroplatinate*, qui a pour formule :

$$C^8H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en lamelles jaune d'or, peu solubles dans l'eau.

1. *Liebig's Ann. der chem. und pharm.*, 179, 55.
2. Lieben et Rossi. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, 158, 172
Linnemann et Gotta. Même recueil, 162, 3.
Meyer. *Berichte der Deutsche chem. Gesellsch.*. X, 131.
Züblin. Même recueil, X. 2083.

Dibutylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{19}Az = \left.\begin{matrix} C^8H^8 \\ C^8H^8 \end{matrix}\right\} AzH^3$.
Atom.. . . $C^8H^{19}Az = (C^4H^9)^2AzH$.

D'après Rossi et Lieben, c'est un liquide bouillant à 160°.

Attaquée par l'acide azoteux, elle donne de l'alcool butylique normal, de l'alcool butylique secondaire et une certaine quantité de butylène normal. (Meyer.)

Le chloroplatinate,

$$(C^8H^8)^2AzH^3.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en longues aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide.

La *nitrosodibutylamine*, $C^{16}H^{18}(AzO^2)Az$, est un liquide bouillant à 234-237°. (Meyer.)

Tributylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{27}Az = (C^8H^8)^3AzH^3$.
Atom . . . $C^{12}H^{27}Az = (C^4H^9)^3.Az$.

La tributylamine est un liquide bouillant à 211-215°, sous la pression de 0,74. Sa densité à zéro est égale à 0,791 ; elle est seulement de 0,7782 à 20°, et de 0,7677 à 40°. (Lieben et Rossi.)

L'*iodure de tétrabutylammonium*,

$$(C^8H^8)^4AzH^4I,$$

a été obtenu par Lieben et Rossi sous forme de paillettes cristallines.

2° ISOBUTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{11}Az$.
Atom.. . . $C^4H^{11}Az$.

Lorsqu'on chauffe à 150° le bromure isobutylique avec de l'ammoniaque alcoolique, on obtient un mélange de trois butylamines, que l'on sépare en partie par distillations fractionnées. La première portion, traitée par l'éther

oxalique, fournit du dibutyloxamide, corps facile à purifier ; traité par la potasse bouillante, il fournit l'isobutylamine. (Reimer.)

L'isobutylamine est un liquide bouillant à 65°,5 (Reimer et Hugues) ; sa densité à 15° est égale à 0,7357 (Linnemann).

Elle est soluble dans l'eau en toute proportion.

Son chlorhydrate, $C^5H^8(AzH^5).HCl$, fond à 160° ; il est très soluble dans l'eau, car 1 p. se dissout dans 0,75 d'eau seulement, à la température de 15°.

La *pétinine* d'Anderson, retirée de la distillation des os et bouillant à 70°,5, ne paraît être que de l'isobutylamine impure. Toutefois il est à noter que la butylamine, dérivée du cyanate de butyle, entre en ébullition, suivant Wurtz, à la température de 70°.

Diisobutylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{19}Az$.
Atom. . . $C^8H^{19}Az$.

La deuxième portion des bases butyliques, dérivées du bromure isobutylique, bouillant à 110-130°, donne du dibutyloxamate d'éthyle par une digestion prolongée avec l'éther oxalique ; par l'action de la potasse, ce corps fournit la diisobutylamine.

Liquide bouillant à 120-122°, d'après Reimer, à 135° d'après Ladenburg.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{19}Az.HCl.PtCl^2,$$

est à la fois soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chloraurate*,

$$C^{16}H^{19}Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

est peu soluble dans l'eau. Il cristallise en lamelles jaunes, rectangulaires.

Lorsqu'on traite le chlorhydrate de diisobutylamine, en solution acide par une solution neutre d'azotite de potassium, en ayant soin de refroidir, on obtient une masse solide, qu'on chauffe au bain-marie, tant qu'il se dégage des produits gazeux. Après refroidissement, la masse se sépare eu deux couches : un liquide aqueux, qui donne de la tributylamine par la potasse ; un liquide huileux, que Ladenburg appelle *nitrosodibutyline*, et qui n'est autre chose que de la *nitrosodiisobutylamine*.

La *nitrosodiisobutylamine*,

$$C^{16}H^{1}O^{8}(Az^2)Az,$$

bout à 213-216°, en subissant un léger commencement de décomposition ; elle se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond au-dessous de zéro ; son

odeur est désagréable. Son chlorhydrate, traité par la potasse, donne de la diisobutylamine bouillant à 135-137°.

Triisobutylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^8H^8)^3AzH^3 = C^{28}H^{27}Az$
Atom . . . $(C^4H^9)^3Az. = C^{12}H^{27}Az$ }

La triisobutylamine, obtenue comme il a été dit ci-dessus, bout à 184-186°, tandis que Reimer indique 177-180°.

Sa densité à 21° est de 0,785. (Sachtleben.) Elle n'est pas notablement soluble dans l'eau ; son odeur, qui est ammoniacale, rappelle celle de la saumure de harengs.

Ses sels, comme le chlorhydrate, l'azotate et le sulfate, sont solubles dans l'eau et difficilement cristallisables.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{27}Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en lamelles orangées, assez solubles dans l'eau chaude.

Par une évaporation lente, on obtient de grandes tables rectangulaires.

Le *chloraurate*,

$$C^{24}H^{27}Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

plus facile à analyser que le sel précédent, cristallise dans l'eau additionnée d'une petite quantité d'alcool. Obtenu par précipitation, il est, sous forme d'une poudre jaune, amorphe, très peu soluble dans l'eau.

Sa base libre, neutralisée par une solution d'acide oxalique, fournit un sel qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles brillantes.

La triisobutylamine se combine à l'iodure d'isobutyle vers 120-130°, en donnant une masse cristalline, radiée, d'iodure de tétraisobutylammonium.

II. Butylamine secondaire.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{11}Az$
Atom . . . $C^4H^9.AzH^2$ }

D'après Hofmann, l'essence de cochléaria, bouillant à 161-163°, représente une essence de moutarde butylique, $C^{10}H^9AzS^2$, dérivant de l'alcool butylique secondaire. Traitée par l'acide sulfurique concentré, elle se décompose vive-

ment, en dégageant de l'oxysulfure de carbone et de l'acide sulfureux. Le produit de la réaction est le sulfate de l'amine cherchée.

La butylamine secondaire bout à 63°. Combinée au sulfure de carbone, puis distillée sur de l'oxyde de mercure non en excès, elle régénère l'essence de cochléaria. Cette synthèse réussit également lorsqu'on prend pour point de départ l'alcool butylique secondaire ou *méthyléthylcarbinol* : il suffit de préparer l'iodure de cet alcool au moyen de l'érythrite, l'essence de cochléaria étant dès lors l'*isosulfocyanate de butyle secondaire*. (Hofmann.)

D'après Reymann, la butylamine secondaire précipite, à l'état d'hydrate, les métaux de leurs solutions salines ; elle redissout les oxydes d'argent et d'alumine, mais non les hydrates de cuivre et de plomb, comme cela a lieu, d'après Wurtz, avec la butylamine de fermentation. Une autre différence avec cette dernière résulte de l'action de l'éther oxalique qui donne avec celle-ci du butyloxamide, ce qui ne produit pas la butylamine secondaire.

Enfin, Reimer n'a pas réussi à préparer les amines composées de l'alcool de fermentation, tandis que, lorsqu'on fait digérer la butylamine secondaire avec l'iodure de butyle, on obtient de petites quantités de dibutylamine, et même de tributylamine.

Le *chloroplatinate* de butylamine secondaire, $C^8H^{11}AzHCl.PtCl^2$, cristallise en lamelles jaunes, solubles dans l'eau.

Butylamine tertiaire.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{11}Az$.
Atom . . . $C^4H^9.Az^2 = C(CH^3)^3AzH^2$

Syn. : *Triméthylcarbinamine*.

Lorsqu'on décompose par la potasse la matière pulvérulente jaunâtre, qui résulte de l'action du cyanate d'argent sec sur l'iodure butylique de fermentation, on n'obtient pas l'amine correspondante, comme on pouvait s'y attendre, mais celle du triméthylcarbinol. (Linnemann.) D'après Hofmann, il y a en même temps formation d'isobutylamine [1]. Suivant Brauner, il se forme un mélange de bases distillant entre 43 et 66°, bases qui se partagent à la distillation fractionnée en triméthylcarbinamine, passant à 45-47°, et en isobutylamine, qui distille à 65-67°. Sur 40 p. de produit brut, on recueille environ 18 p. de la première base et 9 à 10 p. de la seconde.

Pour effectuer cette réaction, on chauffe au bain-marie 50 grammes d'iodure isobutylique avec 42 grammes de cyanate d'argent sec ; on ajoute au mélange 60 grammes de potasse caustique pulvérisée et l'on distribue le produit dans des tubes à combustion, en recueillant dans de l'acide chlorhydrique les vapeurs qui se dégagent ; il se forme ainsi des chlorhydrates que l'on décompose à la manière ordinaire.

1. *Soc. ch.*, t. XXII, 366.

La triméthylcarbinamine se forme, comme produit secondaire, dans la préparation de l'acide triméthylacétique. (Boutlerow.)

La triméthylcarbinamine est un liquide incolore, mobile, fumant légèrement à l'air, possédant une odeur ammoniacale stupéfiante. Elle bout à 46°,4, tandis que la butylamine secondaire bout à 63° et la butylamine normale à 75°,5; Rudnew indique seulement 45°,2 pour le point d'ébullition, sous la pression normale; densité à zéro = 0,7137; à 8° = 0,7054; à 15° = 0,6931. (Rudnew.)

La triméthylcarbinamine s'unit aisément au sulfure de carbone pour former un sel de thiocarbamine qui, traité par le chlorure mercurique, engendre l'huile de moutarde butylique tertiaire.

Le *chlorhydrate* de *triméthylcarbinamine*,

$$C^8H^{11}Az.HCl,$$

cristallise en tablettes carrées, transparentes, fusibles au-dessus de 270°. Le sel fondu peut être distillé; il augmente considérablement de volume par la solidification, en donnant une masse cristalline, lamellaire, très légère. Il est déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool; ses solutions, saturées à l'ébullition, le laissent déposer sous forme d'une poudre cristalline blanche. (Linnemann.)

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise dans l'eau en prismes monocliniques, qui peuvent atteindre plusieurs millimètres de longueur. Dissous dans l'alcool bouillant, il se dépose, après 24 heures, en cristaux brillants, volumineux, tandis que le chloroplatinate d'isobutylamine cristallise en tables rhombiques, microscopiques.

Le *sulfate* est sous forme de beaux cristaux pyramidés, hexagonaux, non déliquescents.

L'*oxalate* cristallise en longs prismes, alors que celui d'isobutylamine ne cristallise que difficilement.

L'*azotate* est sous forme de prismes fort solubles dans l'eau et même déliquescents. (Brauner.)

Les sels des acides monobasiques sont les seuls qui soient stables, les sels neutres des acides bibasiques se décomposant en partie par évaporation de leur solution aqueuse ou par une affusion d'eau froide. (Rudnew.)

L'*iodure de butyle tertiaire* s'unit directement à la triméthylcarbinamine, dès la température ordinaire, pour former un composé ayant pour formule

$$(C^8H^8)^2AzH^4I.$$

La distillation de ce produit avec la potasse ne fournit pas d'alcali secondaire, et la réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$(C^8H^8)^2AzH^4I + KHO^2 = (C^8H^8)AzH^3 + C^8H^8 + H^2O^2 + IK.$$

On n'obtient donc que les produits de décomposition de la *ditriméthylcarbinamine*, base dont on ne connaît jusqu'ici que l'iodure.

AMYLAMINES.

Amylamines primaires.

ISOAMYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{13}Az = (C^{10}H^{10})AzH^3$
Atom. . . . $C^5H^{13}Az = C^5H^{11}.AzH^2$.

On a observé sa formation :

1° Dans la distillation sèche des os (Anderson), dans celle de la leucine. (Schwanert.)

2° En chauffant vers 250° de l'isoamylsulfate de chaux avec une solution alcoolique d'ammoniaque. (Berthelot.)

3° En distillant de la corne avec une lessive alcaline. (Limpricht.)

Elle a été obtenue par Wurtz en faisant réagir la potasse sur les éthers amylcyanique et amylcyanurique.

Pour la préparer à l'état de pureté, on décompose le chlorhydrate d'amylamine par la chaux vive ; on la déshydrate facilement en la rectifiant sur la baryte caustique.

L'amylamine ainsi obtenue est un liquide léger, très fluide, incolore, dont l'odeur rappelle à la fois celle de l'ammoniaque et celle des composés amyliques. Elle est très caustique et bout à 95°. A 18°, sa densité est de 0,7503. Elle brûle avec une flamme éclairante, livide sur les bords, surtout à la fin de la combustion. Exposée à l'air, elle fixe de l'acide carbonique et les parois du vase se tapissent lentement d'un enduit cristallin de carbonate d'amylamine.

Elle est soluble dans l'eau en toutes proportions et la dissolution aqueuse précipite presque tous les sels métalliques, comme l'indique le tableau suivant, dressé par Wurtz :

Sels de magnésie. — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.
— *alumine.* — Précipité floconneux, blanc, soluble.
— *chrome.* — Précipité vert, insoluble.
— *sesquioxyde de fer.* — Précipité jaune brun, insoluble.
— *urane.* — Précipité floconneux, jaune serin, insoluble.
— *nickel.* — Précipité vert pomme, insoluble.
— *cobalt.* — Mêmes réactions que les précédents.
— *zinc.* — Précipité gélatineux blanc, insoluble.
— *manganèse.* — Précipité blanc, qui brunit à l'air, insoluble.
— *cuivre.* — Précipité blanc bleuâtre, qui se réduit dans un excès de réactif avec une couleur bleue.

Sels d'argent. — Précipité floconneux, brun clair, s'attachant aux parois du vase, soluble dans un grand excès.

Nitrate mercureux. — Précipité brun noir, insoluble.

Chlorure mercurique. — Précipité blanc, insoluble.

Acétate de plomb. — Pas d'action.

Nitrate de plomb. — Précipité blanc, insoluble.

Sels de cadmium. — Précipité blanc, insoluble.

Sels de bismuth. Antimoine. Protochlorure d'étain. — Précipité blanc, insoluble.

Sels d'or. — Précipité brun jaune, qui s'agglutine et s'attache aux parois, soluble dans un grand excès, surtout à chaud.

Sels de platine. — Précipité épais, jaune pâle, formé de petites paillettes, qui sont assez solubles dans l'eau.

Oxydée par l'acide chromique, l'isoamylamine se transforme en acide isovalérianique. (Chopman, Thorpel.)

Le *chlorhydrate d'isoamylamine*

$$C^{10}H^{15}Az.HCl,$$

se prépare en chauffant avec la potasse le produit de la distillation du cyanate de potassium et de l'isosulfamylate de potassium; les éthers amylcyanique et amylcyanurique se transformeront en carbonate de potassium et en isoamylamine. La décomposition de l'éther cyanurique, toutefois, ne se fait bien que lorsque toute l'eau est distillée et que la potasse est ramenée à l'état d'hydrate fondu. La réaction terminée, on trouve dans le récipient un liquide alcalin, que l'on sature par de l'acide chlorhydrique.

La liqueur filtrée, évaporée au bain-marie, fournit un sel neutre, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Il est en écailles blanches, grasses au toucher, non déliquescentes, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Dissous dans un mélange hydroalcoolique, il donne, avec une solution concentrée de chlorure platinique, un précipité formé de belles paillettes jaune d'or. C'est un *chloroplatinate* qui répond à la formule

$$C^{10}H^{15}Az.HCl.PtCl^2.$$

Le *bromhydrate d'isoomylamine*

$$C^{10}H^{15}Az.HBr,$$

s'obtient en faisant réagir le brome sur l'isoamylamine. Il se forme en même temps des gouttelettes insolubles d'un composé bromé de substitution.

Ce sel n'est pas déliquescent. Il ne fond qu'à une température élevée, en émettant des vapeurs blanches, inflammables. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, qui le précipite en paillettes nacrées de la dissolution alcoolique concentrée.

Lorsqu'on ajoute de l'isoamylamine à de l'éther oxalique, la température s'élève et le tout se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles soyeuses, fines, entrelacées, fusibles à 139°. A une température plus élevée, la matière fondue émet d'abondantes vapeurs et se volatilise sans résidu. Ce corps, qui constitue l'*amyloxamide*, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, dont il se sépare presque complètement par le refroidissement. (Wurtz.)

Diisoamylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{23}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^{10}H^{10} \end{matrix}\right\} AzH^3$
Atom . . . $C^{10}H^{23}Az = (C^5H^{11})^2AzH$

Le produit de la décomposition d'un mélange de cyanate et de cyanurate d'amyle par la potasse caustique est ordinairement formé de deux couches fortement alcalines, l'une supérieure et oléagineuse, l'autre inférieure et aqueuse; cette dernière, saturée par l'acide chlorhydrique, fournit des chlorhydrates qui donnent avec la potasse caustique, d'abord de l'isoamylamine vers 95°, puis, de 178 à 180°, un liquide incolore, huileux, alcalin, à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce liquide est constitué par de la diisomylamine.

Le produit qui distille au-dessus de 180° contient une petite quantité d'une troisième base, qui bout vers 205° et qui présente la composition d'une triamylamine. (Silva.)

Custer fait réagir en vase clos le bromure d'amyle, bouillant à 120°, avec l'ammoniaque alcoolique; le mélange de di et de triamylamine, qui passe au-dessus de 150°, est transformé en chlorhydrates. On y ajoute une quantité égale d'azotite de sodium et de l'alcool absolu, puis on chauffe le tout pendant 24 heures à 100°; la masse cristalline, qui se sépare par le refroidissement est purifiée par un lavage à l'eau et à l'éther; ces cristaux, qui paraissent constituer une nitrosodiamylamine, distillée avec une solution de soude, fournissent la diisoamylamine à l'état de pureté.

La diisomylamine bout, d'après Custer, à 187°. Bell fixe ce point d'ébullition à 185-187°[1].

Traitée par l'éther chloroxycarbonique, d'après la méthode d'Hofmann, elle se transforme en *diamylméthane*, liquide huileux, incolore, bouillant à 246-247°, plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate* de *diisoamylamine*

$$C^{20}H^{23}Az.HCl,$$

est un sel cristallin, à peine soluble dans l'eau. (Hofmann.)

1. *Berichte der Deutsche Chem. Gesellsch.*, t. X, 1867.

Le *chloroplatinate* est un très beau sel qui répond à la formule

$$C^{20}H^{23}Az.HCl.PtCl^2.$$

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. (Silva.)

Triisoamylamine.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{33}Az = (C^{10}H^{10})^3AzH^3$
Atom . . . $C^{15}H^{33}Az = (C^5H^{11})^3Az.$

Liquide huileux, bouillant à 205° (Silva), à 257°. (Hofmann.)

Le *chlorhydrate* se présente sous forme d'une masse cristalline, nacrée. (Hofmann.)

Le *chloroplatinate* cristallise en prismes rhombiques. (Silva.)

IODURE DE TÉTRAISOAMYLAMMONIUM.

$$(C^{10}H^{10})^4AzH^4I,$$

cristallise en lamelles, d'un aspect gras, appartenant au système monoclinique. (Lang.). La base est huileuse, susceptible de former un hydrate cristallisé.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{10}H^{10})^4AzH^4Cl.PtCl^2,$$

est en cristaux aiguillés, d'un jaune orange[1].

TRIIODURE DE TRIMÉTHYLISOAMYLAMMONIUM.

$$(C^{10}H^{10})(C^2H^2)^3AzH^4I^3.$$

Cristallise en prismes rhombiques, qui fondent à 80°. (Müller[2].)

Le *chlorhydrate* correspondant,

$$C^{10}H^{10}(C^2H^2)AzH^4.Cl,$$

est un sel déliquescent, qui fournit avec le chlorure platinique un sel double cristallisé en paillettes (Schmiederberg et Harnack.)

1. Lang. *Jahresberigt der Chemie.* 1867, 491.
2. Müller. *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, 108, 4.

IODURE DE TRIÉTHYLISOAMYLAMMONIUM.

$C^{10}H^{10}(C^4H^4)^3AzH^4I$,

sel qui donne avec le chlorure platinique un sel double qui cristallise en aiguilles d'un jaune orangé. La base, mise en liberté, se dédouble à la distillation d'après la formule suivante :

$$C^{10}H^{10}(C^4H^4)AzH^4HO^2 = C^{10}H^{10}(C^4H^4)^2AzH^3 + C^4H^4 + H^2O^2.$$

Il y a donc formation d'eau, d'éthylène et d'isodiéthylamylamine.

DIÉTHYLISOAMYLAMINE.

$C^{10}H^{10}(C^4H^4)^2AzH^3$

corps qui bout à 154°. Le *chloroplatinate*

$C^{10}H^{10}(C^4H^4)^2AzH^4,Cl.PtCl^2$,

cristallise en aiguilles orangées. (Hofmann.)

IODURE DE MÉTHYLDIÉTHYLISOAMYLAMINE.

$(C^2H^2)(C^4H^4)^2(C^{10}H^{10})AzH^4I$,

se forme en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la diéthylisoamylamine.

La base libre donne à la distillation de l'eau, de l'éthylène et une nouvelle amine, la *méthyléthylisoamylamine*

$(C^2H^2)(C^4H^4)(C^{10}H^{10})AzH^3$

qui entre en ébullition vers 135°, et dont le chloroplatinate est cristallisé. (Hofmann.)

Amylamine tertiaire.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{13}Az$
Atom . . . $C^5H^{13}Az = (CH^3)^2(C^2H^5).C.AzH^2$

Syn. : *Diméthyléthylcarbinamine*. — *Isoamylamine de Wurtz*.

Elle a été obtenue par Wurtz en faisant réagir la potasse sur l'urée pseudo-

amylique. Elle prend encore naissance, à côté du nitrile diméthyléthylacétique, en attaquant l'iodure de diméthyléthylcarbinol par le cyanure de potassium et de mercure (Wyschnegradsky) ; ou bien encore, en traitant cet iodure par le cyanate d'argent et en décomposant l'éther cyanique formé par l'acide chlorhydrique concentré. (Rudnew.)

La diméthyléthylcarbilamine bout à 78° ; elle a pour densité 0,7611 à zéro, et 0,7475 à 15°. C'est un liquide à odeur forte, soluble dans l'eau, avec dégagement de chaleur ; sa solution précipite les sels métalliques, mais ne réduit pas l'hydrate de cuivre.

Lorsqu'on chauffe sa vapeur au contact de la baryte caustique, celle-ci devient brusquement incandescente ; la base se décompose alors partiellement, en dégageant des gaz combustibles, qui ne renferment pas d'amylène. En même temps, il se produit une petite quantité de cyanure de baryum. (Wurtz.)

La solution aqueuse concentrée est énergiquement attaquée par le brome. En agitant le tout, en présence d'un excès de base, la température s'élève et on obtient un liquide jaune orangé ; ce dernier, distillé avec de l'eau, passe sous forme d'un liquide jaune foncé, non distillable sans décomposition, et répondant à la formule

$$C^{10}H^{12}BrAz.$$

En même temps la liqueur alcaline renferme en solution du bromhydrate d'amylamine.

Le *chlorhydrate de diméthyéthylcarbinamine* s'obtient à l'état cristallisé en dissolvant le sel parfaitement sec dans l'alcool absolu et ajoutant de l'éther à la solution très concentrée : il se précipite des paillettes cristallines. Lorsqu'on verse l'éther sur une solution alcoolique concentrée, et qu'on laisse se mêler lentement les deux couches superposées, il se sépare de beaux octaèdres à base carrée.

Ces cristaux sont très brillants ; exposés à l'air, ils s'effleurissent. Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chlorure double*,

$$C^{10}H^{15}Az.HCl.PtCl^2,$$

est un sel très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution aqueuse, soumise à l'évaporation spontanée, le laisse déposer sous forme de beaux cristaux rouges, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique.

Le *chlorure aurique*,

$$C^{10}H^{15}Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

est en cristaux jaunes, volumineux, appartenant au système clinorhombique, comme les précédents.

BUTYLAMYLAMINE.

Formules { Equiv. . . $C^{18}H^{21}Az = (C^8H^8)(C^{10}H^{10})AzH^3$
Atom. . . $C^9H^{21}Az = C(CH^3)^3.AzH(CH^3)^2(C^2H^5)$ }

Lorsqu'on abandonne à la température ordinaire, en tubes scellés, un mélange équimoléculaire de triméthylcarbinamine et d'iodure d'amyle tertiaire, on constate, au bout d'une semaine, que les deux tiers environ du mélange se sont convertis en cristaux d'un sel ayant pour formule

$$(C^8H^8)(C^{10}H^{10})AzH^3I.$$

Ces cristaux, qui possèdent une odeur d'amine, sont si peu stables qu'ils se décomposent spontanément. A l'ébullition dans une lessive de soude, ou même dans l'eau pure, ils se dédoublent en amylène et en triméthylcarbilamine. (Rudnow.)

Cespitine.

Formules { Équiv. $C^{10}H^{13}Az$
Atom. . . $C^5H^{13}Az$ }

Cette base, isomérique avec l'isoamylamine, a été rencontrée dans le goudron de houille par Fritzsche. Church et Owen ont observé sa présence parmi les bases pyridiques, qui résultent de la distillation sèche de la tourbe d'Islande. Elle présente les caractères d'une amine tertiaire.

Sa consistance est légèrement huileuse, son odeur forte et désagréable. Elle est soluble dans l'eau et bout à 95° [1].

Le *chloroplatinate de cespitine*,

$$C^{10}H^{13}Az.HCl.PtCl^2,$$

est un beau sel rouge orangé, perdant de l'acide chlorhydrique, à la manière des sels pyridiques correspondants, lorsqu'on soumet sa dissolution aqueuse à une ébullition prolongée : il se transforme alors en dérivé cespitylplatinique.

La cespitine se combine à l'iodure d'éthyle, en fournissant un composé qui répond à la formule

$$C^{10}H^{13}Az.C^4H^5I.$$

1. W. Church et Owen. *Journ. prakt. Chem.* t. LXXXIII, 224.

HEXYLAMINES.

1° HEXYLAMINE NORMALE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{15}Az = (C^{12}H^{12})AzH^3$
Atom. . . $C^6H^{15}Az = (C^6H^{13}.AzH^2$

Elle a été préparée par Cahours et Pelouze en faisant digérer au bain-marie, pendant 24 h. environ, le chlorure d'hexyle, retiré des pétroles d'Amérique, avec un excès d'une solution alcoolique d'ammoniaque; on sature le liquide filtré par l'acide chlorhydrique et on évapore presque à siccité. On épuise le résidu par l'alcool bouillant et on évapore la liqueur filtrée en consistance sirupeuse. L'addition d'un excès d'une dissolution concentrée de potasse détermine la séparation d'une liqueur huileuse, qu'on purifie par distillation sur des fragments de potasse caustique.

A la distillation fractionnée, le produit le plus volatil passe entre 125 et 130°, tandis que les dernières portions passent au delà de 200°.

L'hexylamine, ainsi préparée, est un liquide incolore, limpide, dont l'odeur est à la fois ammoniacale et aromatique; sa saveur est caustique et brûlante; sa densité est de 0,768 à la température de 17°. Elle bout à 125-128°.

Elle est assez soluble dans l'eau, mais la potasse la sépare de sa dissolution; elle se dissout facilement dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther.

Au contact des acides, elle développe de la chaleur. Elle donne ainsi des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate* se sépare, par l'évaporation lente de sa dissolution alcoolique, en lamelles incolores.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{15}Az.HCl.PtCl^2,$$

se dépose, par l'évaporation de ses solutions, en belles écailles, qui rappellent celles de l'iodure de plomb. On l'obtient en versant un excès de chlorure platinique dans une dissolution bouillante de chlorhydrate. Par un refroidissement lent, le sel se sépare en écailles, qu'on purifie par expression, puis à l'aide d'une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

L'*hexylsulfocarbonate d'hexylamine*,

$$C^{12}H^{15}AzH^2.C^2S^4.C^{12}H^{15}AzH^2,$$

a été obtenu par Frentzel en traitant l'hexylamine par le sulfure de carbone. C'est un corps cristallisé, qui perd à chaud de l'acide sulfhydrique et se transforme en dihexylsulfo-urée, fusible à 40°.

L'*hexylsénevol*

$$C^{12}H^{13}Az.C^2S^2,$$

se prépare en traitant le sel précédent par le sulfate de cuivre et en décomposant par la vapeur d'eau le sel cuivrique ainsi obtenu :

$$C^{12}H^{14}AzC^2S^4.Cu = CuS + HS + C^2S^2C^{12}H^{13}Az.$$

C'est un liquide bouillant à 212°, sous la pression de 0,758. Traité par l'ammoniaque alcoolique, il fournit la monohexylsulfo-urée, fusible à 83°. (Frentzel).

Dihexylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{27}Az = (C^{12}H^{12})^2AzH^3$
Atom. . . $C^{12}H^{27}Az = (C^6H^{13})^2AzH.$

Dans la préparation de l'hexylamine, on recueille un produit qui passe entre 190 et 195° et qui présente la composition d'une dihexylamine. (Cahours et Pelouze.)

Le sel platinique, qui a été analysé, répond à la formule

$$C^{24}H^{27}Az.HCl.PtCl^2.$$

Quant au produit qui passe au-dessus de 200°, Cahours et Pelouze admettent qu'il est formé par de la trihexylamine.

Trihexylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{39}Az = (C^{12}H^{12})^3AzH^3$
Atom. . . $C^{18}H^{39}Az = (C^6H^{13})^3Az.$

Elle se forme, comme on vient de le voir, dans l'action de l'iodure d'hexyle sur l'ammoniaque alcoolique. Petersen l'a obtenue en soumettant à la distillation un mélange de chaux et de bisulfite d'œnanthylammonium [1].

Elle bout à 260°.

Le *chlorhydrate* est cristallin.

Le *chloroplatinate* cristallise en lamelles.

Elle se combine avec l'éther éthyliodhydrique, pour former un produit d'addition qui répond à la formule

$$C^{36}H^{39}Az,C^4H^5I.$$

1. *Liebig's Ann. der ch. und ph.* 101, 310; 102, 312.

2° ISOHEXYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{15}Az$
Atom . . . $C^6H^{16}Az = (CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2$

Corps signalé par Rossi, qui a décrit son chloroplatinate,

$C^{12}H^{15}Az.HCl.PtCl^2$ [1].

3° β-HEXYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{15}Az$
Atom . . . $C^6H^{15}Az = [CH^3.C^4H^8]CH.CH^2$

Préparée par Uppenkamp en prenant pour point de départ l'iodure d'hexyle, retiré de la mannite [2].

Le *chloroplatinate* est en lamelles jaunes, très solubles dans l'eau.

4° MÉTHYLDIÉTHYLCARBINOLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{15}Az$
Atom . . . $C^6H^{15}Az = (C^2H^5)^2C(CH^3).AzH$

Obtenue par Schdanow en traitant par l'acide chlorhydrique l'isocyanure de l'alcool correspondant.

Elle bout à 108°-110° [3].

HEPTYLAMINES.

HEPTYLAMINE NORMALE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{17}Az = (C^{14}H^{14})AzH^3$
Atom . . . $C^7H^{17}Az = C^7H^{15}.AzH^2$

L'ammoniaque alcoolique réagit très lentement sur le chlorure d'heptyle,

1. *Liebig's Ann. der chem. und ph.*, 133, 181.
2. *Berichte der Deuts. Chem. Gesellschaft*, t. VIII, 56.
3. *Liebig's Ann. der Chem. und ph.*, 185, 123.

même à 120°; il se forme principalement dans cette réaction du chlorhydrate d'heptylamine cristallisable et soluble dans l'alcool. Distillé avec de la potasse, ce sel donne de l'heptylamine, sous forme d'un liquide huileux, plus léger que l'eau, possédant une odeur ammoniacale et aromatique, bouillant à 145°-147°. (Schorlemmer.)

Le chlorhydrate est précipité par le chlorure platinique sous forme d'une masse floconneuse, jaune, cristallisable, soluble dans l'alcool et l'éther et même l'eau bouillante. (Schorlemmer.)

D'après Cahours et Pelouze, l'heptylamine, préparée au moyen du chlorure d'œnanthyle retiré des pétroles, bout à 144-148° et peut distiller sans altération ; sa solution aqueuse est précipitée par la potasse caustique.

D'après Schorlemmer, l'heptylamine est accompagnée de composés moins volatils, qui représentent sans doute de la di et de la triheptylamine.

Il existe vraisemblablement plusieurs bases isomériques répondant à la formule $C^{14}H^{17}Az$, mais elles n'ont pas encore été préparées.

OCTYLAMINES.

OCTYLAMINE NORMALE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{19}Az = (C^{16}H^{16})AzH^3$
Atom . . . $C^8H^{19}Az = C^8H^{17}.AzH^2$

Chauffé en vase clos avec une solution alcoolique d'ammoniaque, le chlorure d'octyle, dérivé des pétroles, se comporte comme ses homologues inférieurs et donne le chlorhydrate d'une base ammoniacale, qu'on peut séparer par la potasse. La base libre est sous forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur ammoniacale et aromatique, bouillant à 168-172°.

Le chlorhydrate donne par le chlorure platinique un sel double, qui cristallise en belles paillettes jaunes. (Cahours et Pelouze.)

Renesse a préparé le même corps au moyen de l'iodure d'octyle, retiré de l'alcool octylique normal, provenant de l'essence de panais (butyrate d'octyle).

En chauffant pendant 12 heures au bain-marie cet iodure avec de l'ammoniaque alcoolique et en isolant les bases formées à l'aide de la potasse, la portion qui passe à 180-185° fournit un chloroplatinate peu soluble dans l'eau, cristallisant dans l'alcool en magnifiques lamelles jaunes et répondant à la formule

$$C^{16}H^{19}Az.HCl,PtCl^2.$$

La fraction qui passe entre 185° et 220° donne un sel de platine différent, se déposant dans l'alcool bouillant en petits cristaux écailleux, répondant à la formule d'un chloroplatinate de dioctylamine,

$$(C^{16}H^{16})^2AzH^3.HCl.PtCl^2.$$

Renesse avance que la monoctylamine forme avec l'eau un hydrate cristallisé; mais Eichler a fait voir qu'il s'agissait d'un carbonate d'octylamine.

L'octylamine normale ne peut guère être obtenue à l'état de pureté qu'en prenant pour point de départ le nitrooctane, qu'on réduit au moyen du fer et de l'acide acétique :

$$C^{16}H^{17}(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{16}H^{19}Az.$$

Ainsi préparée, elle bout à 185-187°. (Eichler.)

OCTYLAMINE SECONDAIRE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{19}Az$
Atom . . . $C^8H^{19}Az = (CH^3.C^6H^{13})CH.AzH^2$

Syn. : *Capryalique.*

Ce corps a été étudié simultanément vers 1855, par Bouis, Squire et Cahours.

On l'obtient en faisant passer dans une dissolution alcoolique d'éther capryliodhydrique, préparé avec l'huile de ricin, un courant de gaz ammoniac sec, jusqu'à saturation; on chauffe ensuite le mélange en vase clos, à la température du bain-marie. Lorsque l'éther a disparu, et que le liquide est homogène, on évapore la liqueur ammoniacale. Il se dépose une masse cristalline, qu'on décompose par la potasse : il se sépare un liquide brun, qui est de l'octylamine impure, accompagnée de di et de trioctylamine, qu'on sépare par distillations fractionnées. (Bouis.)

En distillant du sulfocaprylate de potassium avec du cyanate de potassium, on obtient deux substances, l'une liquide, l'autre bien cristallisée, qui représentent des éthers capryptylcyanique et caprylcyanurique; car ce mélange attaqué par la potasse fournit de la capryalique. (Bouis.)

L'octylamine a été préparée récemment par Jahn en partant de l'iodure d'octyle secondaire, bouillant à 206-207°.

En chauffant ce corps avec de l'ammoniaque alcoolique et en distillant le produit au bain-marie, il passe un mélange de carbures non saturés; le résidu de cette distillation, distillé de nouveau après l'addition de potasse caustique, fournit une octylamine bouillant à 162°,5, donnant avec le sulfure de carbone et le chlorure mercurique de l'octylsénevol.

D'après Bouis, la capryalique est un liquide incolore plus léger que l'eau, dans laquelle elle est insoluble; elle est très caustique, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout vers 175° (W. Squire indique 165°). Son odeur, qui est forte et caractéristique, rappelle celle du bouc. Au contact de l'acide chlorhydrique, elle émet des vapeurs blanches, épaisses. Elle précipite les dissolutions métalliques, à la manière de l'ammoniaque, et dissout le chlorure d'argent. Elle s'unit avec la plus grande facilité avec les acides pour former des sels définis.

Le *chlorhydrate* est un sel déliquescent, qui se prend dans le vide en feuillets nacrés.

Le *chloroplatinate* s'obtient sous forme d'un précipité jaune, amorphe, lorsqu'on ajoute du chlorure de platine dans une dissolution du sel précédent.

Sa dissolution alcoolique l'abandonne, par évaporation, sous forme de paillettes brillantes, d'un jaune orangé.

Le *chlorure double*,

$$C^{16}H^{19}Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

s'obtient en mélangeant des dissolutions de chlorhydrate et de chlorure d'or. Il est en paillettes brillantes, qui rappellent celles de l'iodure de plomb. Il est très soluble dans l'eau, et même déliquescent; il se dissout également dans l'alcool et dans l'éther. Il s'altère facilement à la lumière, s'il n'est pas parfaitement desséché. Il fond au-dessous de 100° en un liquide rouge, qui peut brûler avec une flamme brillante, en laissant comme résidu de l'or métallique. (Bouis.)

NONYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{21}Az = (C^{18}H^{18})AzH^3$
Atom . . . $C^9H^{21}Az = C^9H^{19}.AzH^2$

Syn. : *Nonyalique. — Pélargyliaque.*

Cette base ammoniacale a été préparée par Cahours et Pelouze en prenant pour point de départ le chlorure de pélargyle, préparé au moyen des pétroles d'Amérique, et en suivant la marche qui a été indiquée à propos de l'hexylamine.

C'est un liquide incolore, limpide, à odeur ammoniacale et aromatique. Elle bout à 190-192°. Elle est un peu soluble dans l'eau; mais des fragments de potasse ou de soude caustique, ajoutés à sa dissolution aqueuse, la séparent sous forme d'une couche huileuse.

Le *chlorhydrate* forme avec le chlorure platinique un précipité de chloroplatinate, que l'alcool bouillant dissout et abandonne par le refroidissement sous forme d'écailles d'un beau jaune orangé.

DUODÉCYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{27}Az = (C^{24}H^{24})AzH^3$
Atom . . . $C^{12}H^{27}Az = C^{12}H^{25}.AzH^2$

Syn. : *Lauryliaque.*

Obtenue par Cahours et Pelouze en traitant le chlorure de lauryle par une solution alcoolique d'ammoniaque.

Elle est sous forme d'un liquide huileux, insoluble dans l'eau, donnant un chloroplatinate, qui cristallise dans l'alcool bouillant sous forme d'écailles jaunâtres.

TRICÉTYLAMINE

Formules. { Équiv. . . $C^{96}H^{99}Az = (C^{32}H^{32})^3AzH^3$
Atom . . . $C^{48}H^{99}Az = (C^{32}H^{33})^3Az.$

Frideau a obtenu ce dérivé en faisant passer, pendant plusieurs heures, un courant de gaz ammoniac dans de l'iodure de cétyle fondu, à une température de 180°. Il se forme de l'iodure d'ammonium qui se précipite sous forme d'un dépôt blanc, pulvérulent. La base ammoniacale est purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne à l'état cristallisé par le refroidissement.

La trycétylamine est en aiguilles fines, incolores, fusibles à 39° et se solidifiant seulement au voisinage de 33°.

Elle se combine aux acides en formant des combinaisons solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'eau,

Le *chlorhydrate de tricétylamine* cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles brillantes, plus difficilement fusibles, mais plus solubles dans l'alcool que la base libre. En décomposant une dissolution alcoolique de ce sel par la potasse, à l'ébullition, la tricétylamine se sépare et vient se rassembler à la surface sous forme d'une couche huileuse.

Une solution alcoolique de chlorure de platine détermine dans la solution alcoolique du chlorhydrate un précipité pulvérulent, jaune isabelle, peu soluble dans l'alcool, complètement insoluble dans l'eau.

DIMYRICYLAMINE

Formules { Équiv. . . $C^{120}H^{123}Az = (C^{60}H^{60})^2AzH^3$
Atom. . . $C^{60}H^{123}Az = (C^{30}H^{61})^2AzH.$

Syn. : *Dimélissylamine.*

L'iodure de mélissyle fondu, dérivé de l'alcool mélissique, est traité pendant 24 à 36 heures par un courant de gaz ammoniac sec ; on lave le produit à l'alcool bouillant pour enlever l'iodure d'ammonium et l'iodure mélissique non transformé ; repris par la benzine bouillante, le résidu abandonne par le refroidissement une masse cristalline jaunâtre.

Ce produit, qui fond à 78°, se concrète en une masse cristalline très cassante ; il se dissout facilement dans la benzine, le toluène et le chloroforme bouillants. Bouilli avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, il se dissout et donne par le refroidissement des lamelles brillantes de chlorhydrate ; la solu-

tion bouillante de ce sel donne avec le chlorure platinique un précipité jaune clair. (Pieverling.)

Bien que ce corps donne sensiblement à l'analyse des chiffres qui répondent à une dimélissylamine, il est probable qu'il constitue un mélange de mono, de di et de trimélissylamine. Les sels, d'ailleurs, n'ont pas été analysés.

CHAPITRE II

HYDRAZINES

Les hydrazines sont des composés azoïques qui dérivent de l'ammoniaque et de l'oxyammoniaque.

Celles qui appartiennent à la série grasse, les seules dont on s'occupera ici, résultent de l'union des alcools avec l'ammoniaque et l'oxyammoniaque, moins les éléments de l'eau. L'hydrazine diéthylamique, par exemple, répond à l'équation suivante :

$$(C^4H^4)^2AzH^3 + AzH^3O^2 - H^2O^2 = C^8H^{12}Az^2$$

c'est-à-dire :

$$2C^4H^4(H^2O^2) + AzH^3 + AzH^3O^2 - 5H^2O^2.$$

Comme ces composés mixtes sont basiques, ils trouvent naturellement leur place à côté des bases alcooliques.

On remarquera que l'on peut aussi considérer les hydrazines comme des combinaisons de l'oxyammoniaque avec les dérivés ammoniacaux, réaction qui équivaut à la substitution de H^2O^2 de l'oxyammoniaque par un alcali :

$$(C^4H^4)^2AzH^3 + AzH^3O^2 - H^2O^2 = AzH([C^4H^4]^2AzH^3).$$

Enfin, on peut aussi les dériver par hydrogénation des alcalamides de l'acide azoteux. Soit la *nitrosodiéthylamine :*

$$(C^4H^4)^2AzH^3 + AzO^4H - H^2O^2 = (C^4H^4)^2AzH^2(AzO^2).$$

Par réduction, l'oxygène est remplacé par une quantité équivalente d'hydrogène :

$$(C^4H^4)^2AzH^2(AzO^2) + 2H^2 = H^2O^2 + (C^4H^4)^2AzH^2(AzH^2).$$

Le produit formé représente en réalité un dérivé de l'ammoniaque et de l'oxyammoniaque.

Les hydrazines de la série grasse répondent à la formule générale $C^{2n}H^{2n+4}Az^2$, en atomes :

$$C^nH^{2n+4}Az^2 = C^nH^{2n+1}AzH.AzH^2.$$

Elles ont été obtenues par Fischer en réduisant les nitrosamines par le zinc et l'acide acétique, en solution alcoolique :

$$(C^2H^5)^2Az(AzO^2) + 2H^2 = H^2O^2 + (C^2H^5)^2Az.AzH^2.$$

Les hydrazines sont des liquides volatils, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elles se combinent avec une ou deux molécules d'un acide monobasique.

Elles sont facilement oxydables, mais, généralement plus stables que les hydrazines de la série aromatique. L'acide azoteux les détruit facilement.

Comme les bases alcooliques, on peut les diviser en *primaires, secondaires* et *tertiaires.*

Les hydrazines primaires se comportent vis-à-vis des éthers iodhydriques, des chlorures acides, des éthers composés, etc. comme les bases alcooliques primaires.

Les hydrazines secondaires réduisent la liqueur de Fehling, surtout à chaud, en donnant naissance à des dégagements gazeux. En agitant leur solution aqueuse avec de l'oxyde mercurique, ils perdent leur hydrogène pour donner naissance à de nouveaux dérivés azotés. C'est ainsi que la diéthylhydrazine se transforme en *tétréthyltétrazone :*

$$2(C^4H^5)^2Az.AzH^2 + 2O^2 = 2H^2O^2 + (C^4H^5)^4Az^4.$$

La diéthylhydrazine dissymétrique se comporte vis-à-vis de l'éther iodhydrique comme une base tertiaire, car il se forme un iodure

$$(C^4H^5)^2Az.AzH^2.C^4H^5I,$$

en atomes,

$$(C^2H^5)^3Az(AzH^2.I),$$

qui n'est pas attaqué par la potasse caustique, mais seulement par l'oxyde d'argent, à la manière de l'iodure de tétréthylammonium.

I

DIMÉTHYLHYDRAZINE

Formules { Éq. . . $C^4H^8Az^2 = (C^2H^2)^2AzH^3.AzH.$
At. . . $C^2H^8Az^2 = (CH^3)^2.Az.AzH^2.$

Lorsqu'on chauffe doucement, vers 60°-70°, du chlorhydrate de diméthylamine avec une solution acidulée et très concentrée d'azotite de potassium, la combinaison nitrosée se rassemble à la surface sous forme d'une couche huileuse, jaune; on en retire une nouvelle quantité en distillant la solution aqueuse, additionnée d'azotite solide, dans un courant de vapeur d'eau.

La *nitrosodiméthylamine*, ainsi obtenue, est une huile jaunâtre, d'une odeur pénétrante.

Pour la transformer en dérivé hydrazinique, on porte à l'ébullition sa solution aqueuse, additionnée de poudre de zinc et d'acide acétique; on opère au réfrigérant ascendant et on prolonge l'opération jusqu'à disparition de toute odeur. On chauffe alors la dissolution avec de la potasse et on reçoit les

vapeurs dans de l'acide chlorhydrique, en ayant soin d'éliminer les premières portions, qui renferment ordinairement un peu d'ammoniaque et de diméthylamine. La solution acide laisse à l'évaporation un sirop jaunâtre qui, repris deux ou trois fois par l'alcool, finit par abandonner une masse cristalline fibreuse, très déliquescente. La réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$(C^2H^5)^2Az(AzO^2) + 2H^2 = H^2O^2 + (C^2H^5)^2Az(AzH^2).$$

La base libre, retirée du chlorhydrate, est un liquide volatil, à odeur ammoniacale, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle réduit la liqueur de Fehling, comme les combinaisons hydraziniques aromatiques, dont elle se distingue cependant par une plus grande stabilité. Les sels haloïdes sont volatils sans décomposition.

La solution alcoolique du chlorhydrate donne avec le chlorure platinique un précipité cristallin, jaune clair, ayant pour formule :

$$(C^2H^5)^2Az.AzH^2.HCl.PtCl^2.$$

Ce chloroplatinate est soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. A chaud, sa solution alcaline se décompose, avec dégagement de gaz et réduction de platine, ce qui constitue l'un des caractères des combinaisons hydraziniques. (E. Fischer.)

ÉTHYLHYDRAZINE

Formules { Équiv. . . $C^4H^8Az^2 = C^4H^4.AzH^3.AzH$
Atom. . . $C^2H^8Az^2 = C^2H^5AzH.AzH^2.$

Fischer a obtenu la monéthylhydrazine en prenant pour point de départ, non l'éthylamine, qui ne se prête pas à l'introduction du groupe AzO^2 dans la molécule, mais bien la diéthylurée qui donne aisément une *nitrosodiéthylurée*, comme l'a démontré Zotta.

Pour préparer cette dernière combinaison, qui est explosible, le meilleur moyen consiste à diriger un courant d'acide azoteux à travers une solution éthérée de diéthylurée. On évapore le dissolvant, on reprend le résidu huileux par l'éther, après un lavage à l'eau, on sèche la solution sur du chlorure de calcium et on évapore l'éther à basse température. Le résidu fournit dans le vide, à basse température, de belles lames rhomboïdales, limpides, fusibles vers 5°, ayant pour composition $C^{10}H^{11}Az^3O^4$. C'est la nitrosodiéthylurée :

$$C^2H^2(C^4H^5)^2Az^2O^2 + AzO^4H = C^2H(AzO^2)(C^4H^5)^2Az^2O^2.$$

On la transforme en dérivé hydrazinique au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique. A cet effet, on ajoute peu à peu de l'acide acétique à une solution alcoolique de nitrosodiéthylurée, bien refroidie et additionnée de poudre de zinc en excès. La réaction est terminée lorsque l'acide chlorhy-

drique ne trouble plus une goutte de la solution. La liqueur filtrée est distillée au bain-marie, refroidie, additionnée d'un soluté concentré de potasse caustique, puis agitée avec de l'éther, qui dissout la combinaison hydrazinique; cette dernière reste sous forme d'un sirop incristallisable, mais susceptible d'engendrer un chlorhydrate et un chloroplatinate cristallisés. Le chlorhydrate se dépose sous forme de fines aiguilles incolores, lorsqu'on ajoute de l'éther à une solution alcoolique de la base, saturée d'acide chlorhydrique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins facilement dans l'acide chlorhydrique concentré; la chaleur le décompose.

La *diéthylhydrazinurée* est sirupeuse, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Elle n'est pas décomposée dans l'eau bouillante; à une température plus élevée, elle se décompose, sans se charbonner sensiblement. Les alcalis la dédoublent en acide carbonique, éthylamine et éthylhydrazine; mais ce dédoublement s'effectue avec plus de netteté au moyen de l'acide chlorhydrique :

$$C^2H(AzO^2)(C^4H^5)^2Az^2O^2 + H^2O^2 + 3\,HCl = C^2O^4 + C^4H^5.AzH^2HCl + C^4H^5AzH.AzH^2.2HCl.$$

Pour opérer cette décomposition, on chauffe une partie d'urée nitrosée avec 3 à 4 p. d'acide chlorhydrique, d'une densité de 1.19; on opère en tubes scellés, au bain-marie. Le liquide, après refroidissement, se prend en une masse de fines aiguilles incolores de chlorhydrate d'éthylhydrazine, peu solubles dans la liqueur acide. On lave les cristaux à l'acide chlorhydrique concentré, ce qui enlève le chlorhydrate d'éthylamine.

D'après l'analyse du chlorhydrate, l'éthylhydrazine est une base diacide. Toutefois, la deuxième molécule acide est faiblement retenue; car, à la température du bain-marie, elle se dégage, et il reste un monochlorhydrate difficilement cristallisable.

On décompose le chlorhydrate par une lessive concentrée de potasse caustique et de potasse caustique en morceaux; on déshydrate la base sur la potasse et on la distille sur de l'hydrate de baryum.

L'éthylhydrazine se présente sous la forme d'un liquide éthéré, doué d'une odeur légèrement ammoniacale, hygroscopique, bouillant à 99°,5. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine. A l'air humide, elle dégage d'épaisses vapeurs blanches. Elle se comporte à la manière des alcalis caustiques, détruisant le liège et attaquant le caoutchouc. Elle réduit la liqueur de Fehling à froid, ainsi que les oxydes d'argent et de mercure. L'eau bromée la détruit avec dégagement d'azote; il en est de même de l'acide azoteux. Elle précipite les oxydes métalliques; avec le chloroforme, en présence des alcalis, elle présente les réactions des isonitriles.

Elle s'unit à l'iodure d'éthyle pour engendrer de nouvelles bases. Avec les chlorures acides, elle fournit des dérivés amidés. Elle se combine avec les aldéhydes, avec élimination des éléments de l'eau, etc.

Le *dichlorhydrate*

$$C^4H^8Az^2.2\,HCl,$$

cristallise en fines aiguilles blanches, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *monochlorhydrate* est déliquescent, ordinairement amorphe, difficilement cristallisable.

Le *sulfate*, cristallisé dans l'alcool bouillant, est en fines lamelles, solubles dans l'eau.

Dérivés de l'éthylhydrazine.

Oxalyldiéthylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{14}Az^4O^4$
Atom. . . $C^6H^{14}Az^4O^2 = C^2O^2[C^2H^5.Az^2H^2]^2$.

On obtient ce dérivé en faisant réagir à froid l'éther oxalique sur une solution aqueuse et concentrée d'éthylhydrazine.

Aiguilles fines, fusibles à 204°, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, très solubles dans les acides minéraux étendus et dans les alcalis, excepté cependant dans l'ammoniaque.

L'oxaldiéthylhydrazine est détruite par les sels de cuivre, d'argent et de mercure, avec dégagement gazeux.

Oxaldiéthylnitrosohydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{12}Az^6O^8 = C^{12}H^{12}(AzO^2)^2Az^4O^4$
Atom. . . $C^6H^{12}Az^6O^4 = C^2O^2(C^2H^5.Az^2H.AzO)^2$.

Dérivé obtenu par Fischer en ajoutant de l'azotate de sodium à une solution peu concentrée de sulfate d'oxalyldiéthylhydrazine.

Elle cristallise en prismes, qui fondent à 144-145°, en se décomposant partiellement. Elle est très soluble dans l'eau chaude, insoluble dans les acides, mais soluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque. Elle donne avec les phénols et l'acide sulfurique les réactions caractéristiques des corps nitrosés.

Acide Éthylhydrazinesulfonique.

Formules { Équiv. . . $S^2H^2O^6(C^4H^5.Az^2H)$
Atom. . . $(C^2H^5)Az^2H^2(SO^3H)$.

Pour le préparer, on attaque une partie de l'hydrazine sèche par 6 p. de pyrosulfate de potassium $(S^2KO^7)^2$ et l'on chauffe le mélange au bain-marie, à une température de 80-100°. Après le refroidissement, le produit est fondu,

puis traité par 15 p. d'eau et 5 p. de carbonate acide de potassium ; on chauffe tant qu'il se dégage du gaz carbonique et l'on évapore dans le vide, à 60-70°. Le résidu est traité à l'ébullition par de l'alcool, qui s'empare du sel potassique

$$2C^4H^8Az^2 + S^4K^2O^{14} = S^2K^2O^8 + S^2O^6(C^4H^8Az^2)^2$$
$$S^2O^6(C^4H^8Az^2) + C^2HKO^6 = C^2O^6 + H^2O^2 + S^2O^6K.C^4H^7Az^2 + C^4H^8Az^2.$$

Le sel potassique est soluble dans l'eau. Il cristallise dans l'eau alcoolisée en lamelles ou en aiguilles qui sont fort peu solubles dans l'éther. Bouilli avec les acides forts, il se dédouble en acide sulfurique et en éthylhydrazine. Les agents oxydants le transforment à froid en sel potassique du dérivé suivant :

Acide diazoéthane-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $S^2O^6(C^4H^6Az^2)$
{ Atom. . . $C^2H^5Az : AzSO^3H$,

obtenu en traitant une solution aqueuse du sel précédent par l'oxyde jaune de mercure :

$$S^2O^6(C^4H^8Az^2) + O^2 = H^2O^2 + S^2O^6(C^4H^6Az^2).$$

Le dérivé potassique,

$$S^2O^6.C^4H^5Az^2K,$$

est soluble dans l'eau; l'alcool le précipite de ses solutions aqueuses en fines aiguilles ou en lamelles qui détonent sous l'influence de la chaleur. Bouilli avec les acides, il dégage de l'azote et de l'acide sulfureux.

DIÉTHYLHYDRAZINE

Formules { Équiv. . . $C^8H^{12}Az^2 = (C^4H^4)^2AzH^3.AzH.$
{ Atom. . . $C^4H^{12}Az^2 = (C^2H^5)^2Az.AzH^2.$

Pour préparer la diéthylhydrazine, on dissout 30 gr. de nitrosodiéthylamine dans 300 gr. d'eau, on ajoute peu à peu 150 gr. de limaille de zinc et autant d'acide acétique à 50 pour 100; on maintient le tout à une température de 25-30°, que l'on porte peu à peu à 40-50°, jusqu'à disparition de l'odeur de la nitrosamine. En ajoutant alors de la potasse, il passe à la distillation une solution aqueuse de diéthylhydrazine, accompagnée d'ammoniaque et de diéthylamine.

On neutralise le soluté par l'acide chlorhydrique et on l'évapore en consistance sirupeuse : le chlorhydrate d'ammoniaque cristallise presque en totalité, et se sépare facilement des sels déliquescents, d'où l'on retire les deux autres

bases par la potasse solide. Pour opérer leur séparation, Fischer a d'abord traité le mélange par l'iodure d'éthyle, éther qui s'unit directement à la diéthylhydrazine pour engendrer l'iodure de triéthylazonium, tandis que la diéthylamine se transforme en iodhydrate de triéthylamine. Il faut éviter tout échauffement, afin de ne pas donner lieu à la formation d'iodure de tétréthyl-ammonium; on enlève ensuite l'excès de réactif par l'éther, on ajoute de la potasse à la solution aqueuse et on distille pour chasser la triéthylamine. Quant à l'iodure de triéthylazonium, il reste comme résidu et se sépare sous forme d'une huile dense cristallisable, lorsqu'on ajoute un excès de potasse; on chauffe avec de l'oxyde d'argent, au bain d'huile, en élevant finalement la température jusqu'à 150°. On neutralise le liquide distillé par l'acide chlorhydrique, on concentre le soluté et l'on remet l'hydrazine en liberté par la potasse, pour la distiller finalement sur de la potasse solide.

On peut aussi combiner les deux bases avec l'acide cyanique, ce qui fournit de la *diéthylhydrazinurée*, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

4 p. d'urée sont chauffées en vase clos, vers 100°, avec 12 à 15 p. d'acide chlorhydrique concentré. Par évaporation, le sel ammoniacal se dépose et l'eau mère est décomposée par la potasse.

La diéthylhydrazine est un liquide mobile, à odeur ammoniacale, soluble à la fois dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans la potasse concentrée; elle est également soluble dans le chloroforme et dans la benzine. Elle est hygroscopique. Elle bout à 96°-99°. (Fischer.)

Le *chlorhydrate*

$$C^8H^{12}Az^2.HCl$$

est très soluble dans l'eau, déliquescent, difficilement cristallisable.

Le *picrate* cristallise en fines aiguilles, peu solubles. La solution aqueuse dégage de l'azote à l'ébullition.

Lorsqu'on traite un sel de diéthylhydrazine par le cyanate de potassium, on obtient une urée soluble dans l'eau, cristallisable dans l'éther en fines aiguilles.

Avec le sulfate de diéthylhydrazine et le nitrite de sodium, il se dégage de l'oxyde d'azote, et il se forme de la diéthylamine, qu'un excès d'acide azoteux transforme en nitrosodiéthylamine :

$$(C^4H^4)^2AzH^3.AzH + AzO^4H = H^2O^2 + 2AzO + (C^4H^4)^2AzH^3.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^{12}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en aiguilles, solubles dans l'eau.

Dérivés de la diéthylhydrazine.

Iodure de triéthylazonium.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{17}Az^2I = C^8H^{12}Az.C^4H^5I$.
Atom. . . $C^6H^{17}Az^2I = (C^2H^5)^3Az(AzH^2)I$.

On l'obtient en faisant digérer 10 p. de diéthylhydrazine avec 15 p. d'éther iodhydrique. On lave à l'éther le produit de la réaction et on le fait bouillir avec de la potasse.

Cet iodure cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, incolores, solubles dans l'eau. Traité par l'oxyde d'argent, il fournit un hydrate, soluble, très alcalin, que la chaleur décompose en eau, éthylène et diéthylhydrazine. Sous l'influence de la limaille de zinc et de l'acide sulfurique, il y a formation d'acide iodhydrique, d'ammoniaque et de triéthylamine.

Tétréthylazone.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{20}Az^4 = (C^4H^5)^4Az^4$.
Atom. . . $C^8H^{20}Az^4 = (C^2H^5)^2Az.Az:Az.Az(C^2H^5)^2$.

La diéthylhydrazine est décomposée à chaud, par la liqueur de Fehling, en azote, eau et diéthylamine.

Les oxydants plus énergiques, en agissant à froid, donnent naissance à une combinaison huileuse, appartenant à la classe des *tétrazones*, la *tétréthyltétrazone* de Fischer :

$$2(C^4H^5)Az.AzH^2 + 2O^2 = 2H^2O^2 + (C^4H^5)^4Az^4.$$

Pour préparer ce corps, on ajoute peu à peu de l'oxyde mercurique à une solution aqueuse et froide de diéthylhydrazine; on traite par l'alcool la masse solide ainsi obtenue.

Précipitée par l'eau de sa solution alcoolique, puis desséchée sur le chlorure de calcium, le tétréthylazone se présente sous forme d'une huile jaunâtre d'une forte odeur de poireau, non distillisable et non solidifiable à — 20°. Vers 135°-140°, elle se décompose en plusieurs produits, parmi lesquels on rencontre de l'azote et de la diéthylamine. Elle est soluble dans les acides, et le soluté est précipité par les alcalis. Elle réduit les sels d'argent en donnant un précipité d'argent métallique.

C'est une base forte, qui forme avec les acides des sels solubles dans l'eau, peu stables. Elle se combine à l'iode en donnant naissance à un produit hui-

leux, explosible. Elle s'unit au sublimé pour former une masse cristalline peu soluble, ayant pour formule :

$$C^{16}H^{20}Az^{4}2HgCl.$$

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique étendu, vers 70°-80°, elle se décompose complètement en aldéhyde, éthylamine, diéthylamine et azote :

$$C^{16}H^{20}Az^{4} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{2} + C^{4}H^{7}Az + (C^{4}H^{4})^{2}AzH^{3} + Az^{2}.$$

Le *chloroplatinate de tétréthylazone*

$$C^{16}H^{20}Az^{4}.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise dans l'alcool en longues aiguilles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau froide. A l'ébullition, le soluté se décompose : la moitié de l'azote se dégage, il se forme de la diéthylamine et de l'aldéhyde.

CHAPITRE III

ISONITRYLES

Les sels d'alcaloïdes paraissent susceptibles, dans certains cas, de perdre les éléments de l'eau, à la manière des sels ammoniacaux, pour engendrer des nitriles.

On a donné le nom d'*isonitriles*, de *carbylamines*, d'*éthers isocyanhydriques* aux nitriles formiques des bases alcooliques. Ce sont des alcalamides à fonctions simples, qui ont leurs analogues dans la série aromatique,

Vers 1856, en traitant l'iodure d'éthyle par le cyanure d'argent, Meyer obtint un sel double, donnant à la distillation un liquide d'une odeur repoussante, qu'il prit pour du cyanure d'éthyle impur. Dix années après, A. Gautier, reprenant l'étude de ces réactions, reconnut qu'il se forme dans ce cas des isomères des éthers cyanhydriques anciennement connus. A peu près à la même époque, c'est-à-dire vers 1866, Hofmann découvrit les mêmes corps en faisant réagir le chloroforme sur les amines, en présence des alcalis.

Les isonitriles des acides de la série grasse ont été principalement étudiés par A. Gautier. Ils répondent à la formule générale $C^{2n}H^{2n+1}.C^2Az$; en atomes :

$$C^nH^{2n+1}.AzC.$$

Ils prennent naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on décompose par le cyanure de potassium les combinaisons doubles que forme le cyanure d'argent avec les iodures alcooliques. (Gautier.)

2° En faisant réagir la potasse alcoolique sur un mélange de chloroforme et d'une base alcoolique. (Hofmann.)

3° En traitant les sénevols (éthers isosulfo-cyaniques) par la triéthylphosphine :

$$C^4H^5.C^2AzS^2 + Ph(C^4H^5)^3 = Ph(C^4H^5)^3S^2 + C^4H^5.C^2Az.$$

4° En petite quantité dans la préparation des nitriles gras, au moyen des éthylsulfates et du cyanure de potassium.

Les propriétés générales des isonitriles sont les suivantes :

1° Par hydratation, ils se dédoublent en acide formique et en bases alcooliques. (Hofmann.)

2° Ils possèdent une odeur insupportable et entrent en ébullition à une

température inférieure à leurs isomères ; leur densité est également inférieure à celle de ces derniers. (Gautier.)

5° Ils s'unissent aux iodures alcooliques, souvent même à la température ordinaire, pour former des combinaisons peu stables.

4° Ils se combinent aux acides avec facilité, à la manière des amines.

5° Ils sont très oxydables et donnent naissance, par leur oxydation, à des produits variés, notamment aux cyanates ou carbimides correspondants.

6° Les alcalis hydratés ne les attaquent point ; mais les acides minéraux reproduisent leurs générateurs ; il en est de même de l'eau à 180° :

$$C^{2n}H^{2n+1}C^2Az + 2H^2O^2 = C^{2n}H^{2n+1}AzH^2 + C^2H^2O^4.$$

7° Comme les éthers cyaniques, ils peuvent fixer les ammoniaques composées, en donnant naissance à une série de diamines, qui ne sont ni moins nombreuses, ni moins variées que le groupe des urées composées. (Hofmann.)

Les isonitriles et les nitriles gras forment deux séries parallèles qui aboutissent à un terme commun : l'acide cyanhydrique ou nitrile formique. Chose curieuse, tandis que ce dernier corps constitue l'un des poisons les plus violents que l'on connaisse, les isonitriles ne sont pas vénéneux. Toutefois, leurs émanations provoquent des nausées, des étourdissements, un profond dégoût, un grand abattement, et même de la diarrhée. (A. Gautier.) Quant à leur odeur repoussante, on peut se demander si elle n'est pas due à des impuretés, à la manière du sulfure de carbone, par exemple, car Gautier fait remarquer qu'à mesure qu'on prépare des produits plus purs, cette odeur s'affaiblit graduellement, alors que les produits impurs, obtenus par la distillation sèche des sels doubles d'argent, sont tellement horribles à respirer, que la plus petite quantité suffit pour infecter de grands espaces, et ne peut être longtemps supportée.

Les isonitriles peuvent être classés d'après la nature de leurs générateurs, c'est-à-dire suivant qu'ils dérivent d'un alcool, d'un isoalcool, d'un phénol, etc. On ne décrira dans ce chapitre que ceux qui appartiennent à la série grasse.

I

Nitrile méthylamiformique.

Formules { Équiv. . . C^4H^3Az.
{ Atom. . . $C^2H^3Az = CH^3.AzC$.

Syn. : *Isocyanure méthylique. — Méthylcarbylamine.*

Préparation.

On le prépare en chauffant en vase clos, à 120°, pendant quelques heures, deux molécules de cyanure d'argent avec une molécule d'éther méthyliodhy-

drique. Il se produit un sel double qu'on pulvérise et qu'on place dans un matras avec le tiers de son poids de cyanure de potassium et autant d'eau. Le mélange s'échauffe et l'isocyanure, mis en liberté, est séparé par distillation au bain-marie d'eau salée.

Pour le purifier, on le lave avec de l'eau saturée à froid de sel marin, qui n'en dissout que de faibles quantités ; on le dessèche sur de la chaux et on le rectifie, de manière à recueillir ce qui passe entre 58 et 59°. (Gautier.)

On peut aussi faire réagir l'éther iodhydrique sur le sel d'argent dans un ballon muni d'un réfrigérant de Liebig, la réaction ayant lieu au voisinage de 100°. Dans ce cas, pour 100 p. de cyanure d'argent, on ajoute 68 p. d'iodure de méthyle.

On l'obtient encore en faisant réagir la méthylamine sur le chloroforme, en présence de la potasse caustique (W. Hofmann) :

$$C^2HCl3 + 3KHO^2 + C^2H^2(AzH^3) = 3KCl + 3H^2O^2 + C^2H^3.C^2Az.$$

A cet effet, on verse graduellement un mélange d'une solution alcoolique de méthylamine et de chloroforme dans une cornue contenant de l'hydrate de potasse pulvérisé. La réaction s'établit immédiatement, le mélange entre en ébullition et on recueille le liquide distillé dans un récipient fortement refroidi. On rectifie plusieurs fois ce liquide, de manière à recueillir ce qui passe au voisinage de 50°.

Propriétés.

Le nitryle méthylamiformique est un liquide incolore, mobile, qui se solidifie dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, sous forme d'un produit blanc, opaque, dont le point de fusion est de — 45°. A l'état de pureté, son odeur n'est point désagréable, mais ses vapeurs déterminent dans l'arrière-gorge une amertume insupportable; sa saveur est amère et désagréable. Il bout à 59°6, sous la pression de 0,76. (Gautier.) La densité est seulement égale à 0,7557, vers 4°, alors que celle de son isomère, l'acétonitrile, est de 0,8 à la même température ; la densité de vapeur a été trouvée de 1,44. (Théorie : 1,42.)

Il est très peu soluble dans l'eau, environ dans 10 p. de ce liquide, à la température de 15°, et cette solution peut se conserver assez longtemps à la température ordinaire sans subir d'altération.

Il est neutre aux réactifs colorés et brûle avec une flamme bleue, bordée de vert.

L'eau n'agit pas sensiblement à 100° ; mais vers 180°, en tubes scellés, l'isonitrile disparaît peu à peu, et l'hydratation est complète au bout de 8 à 10 heures ; l'isonitryle s'était transformé en formiate de méthylamine :

$$C^2H^3.C^2Az + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4.C^2H^5Az.$$

Toutefois, il y a d'abord fixation d'une seule molécule d'eau, avec production de méthylformamide.

Les acides minéraux agissent comme l'eau, mais plus énergiquement. En

présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, il y a dégagement de chaleur, et on peut recueillir, vers 190°, un liquide sirupeux qui n'est autre chose que du méthylformamide; à l'ébullition, l'hydratation se complète rapidement. (Gautier.)

Avec l'acide acétique cristallisable, le mélange s'effectue lentement; au bout de quelques minutes, il s'échauffe et peut entrer en ébullition; il faut refroidir pour éviter la coloration du produit. En distillant ce dernier dans le vide, il passe d'abord de l'isonitrile, si celui-ci est en excès; puis verse (40-50°), une notable quantité de liquide; ensuite, le thermomètre monte rapidement et on recueille à 90-110° un liquide huileux. Il reste dans l'appareil une matière résineuse dont on ne peut éviter la formation.

Le produit qui passe en premier lieu bout à 136-140° : c'est de l'acide acétique anhydre. Le moins volatil bout à 180-185° et constitue du méthylformamide. (Gautier.)

Dans cette curieuse réaction, l'isonitrile a donc enlevé une molécule d'eau à l'acide acétique :

$$C^4H^3Az + 2C^4H^4O^4 = C^8H^8O^6 + C^4H^5AzO^2.$$

Le nitrile méthylamiformique s'unit avec facilité aux iodures alcooliques. Il suffit d'abandonner le mélange à lui-même pour voir le liquide s'échauffer peu à peu, s'épaissir et se prendre finalement en une masse parsemée de cristaux, plus ou moins colorés, alors même que la température ne dépasse pas 15°. Cette combinaison est soluble dans l'eau; traitée par l'oxyde d'argent, récemment préparé, elle donne une liqueur alcaline, contenant sans doute des hydrates d'ammonium. Les isonitriles se comportent donc ici à la manière de la méthylamine et des amines ordinaires.

Le nitrile méthylamiformique s'oxyde avec une grande énergie. Si on le fait tomber brusquement sur de l'oxyde d'argent sec, il peut y avoir explosion. Il est préférable, pour avoir une action régulière, de recourir à l'emploi de l'oxyde rouge de mercure. Avec un mélange équimoléculaire, la réaction s'établit vers 35 à 40° et l'oxyde est réduit. Il se dégage de l'oxyde de carbone, un peu d'acide carbonique et des vapeurs très volatiles, que l'on recueille dans un récipient refroidi. On obtient ainsi un liquide irritant, qui bout à 43-45° et qui n'est autre chose que de l'isocyanate de méthyle :

$$C^4H^3Az + 2HgO = Hg^2 + C^4H^3AzO^2.$$

En reprenant par l'alcool concentré et bouillant le résidu resté dans le ballon, après avoir chauffé à 160°, il se dépose par le refroidissement de beaux cristaux, qui résultent de l'union du cyanurate de méthyle avec le formamide.

En remplaçant l'oxyde mercurique par l'oxyde d'argent, on arrive à des résultats analogues, mais à la condition de modérer la réaction au moyen de l'éther anhydre; les produits formés s'unissent d'abord avec l'oxyde d'argent, puis la réduction s'opère, de l'argent métallique se dépose, tandis que la molécule organique se suroxyde.

Sels.

Le chlorhydrate $2C^4H^3Az.3HCl$, en atomes, $2(CH^3.AzC).3HCl$, s'obtient en dissolvant l'isonitrile dans 5 à 6 fois son volume d'éther anhydre, placé dans l'eau froide, et en ajoutant goutte à goutte de l'éther refroidi chargé d'acide chlorhydrique. Il se précipite un corps blanc cristallin, qu'il faut laver rapidement à l'éther anhydre, et sécher sous une cloche sulfurique. Si on ne prend pas la précaution de refroidir, le mélange s'échauffe, et on n'obtient qu'un liquide ambré, sirupeux.

Les cristaux sont blancs, hygrométriques, acides au goût, décomposables par l'eau. Ils sont solubles dans l'alcool absolu, mais ce véhicule les altère rapidement.

Avec la potasse aqueuse, et même l'eau, ils donnent de l'isonitrile régénéré et du méthylformamide, bouillant vers 190°.

Le sel de Meyer, $C^4H^3Az.C^2AzA_g$,
en atomes :

$$CH^3.AzC.A_gCy$$

s'obtient en chauffant vers 100°, au réfrigérant ascendant, un mélange de 68 p. d'éther méthyliodhydrique et de 100 p. de cyanure d'argent.

Il fond à 80-90° (Meyer). A la distillation sèche, il se boursoufle et fournit une certaine quantité de nitrile méthylamiformique impur, d'une odeur insupportable.

Nitrile éthylamiformique.

Formules : { Équiv. . . C^6H^5Az. / Atom. . . $C^3H^5Az = C^2H^5.AzC$. }

Syn. : *Isocyanure d'éthyle. — Isopropionitrile. — Éthylcarbylamine.*

Préparation.

On l'obtient en chauffant pendant quelques heures en vases clos, ou dans un ballon muni d'un tube de Liebig à reflux, 100 p. de cyanure d'argent sec et 115 p. d'iodure d'éthyle ; on arrête l'opération dès que le mélange tend à se colorer. On sépare l'excès d'iodure d'éthyle, qui surnage ; on rejette la couche inférieure formée d'iodure d'argent, de manière à ne recueillir que la couche intermédiaire, qui cristallise par le refroidissement. Cette couche qui constitue le sel double

$$C^6H^5Az.C^2AzA_g,$$

est desséchée, broyée, puis additionnée de 130 grammes de cyanure de potassium pulvérisé et de 120 grammes d'eau. On distille au bain d'huile, vers 125°. On lave avec de l'eau salée le nitrile qui se rassemble dans le récipient, on le sèche sur de la chaux et on le rectifie. Le rendement est sensiblement théorique, en suivant la marche ci-dessus. (Gautier.)

Propriétés.

Le nitrile éthylamiformique est un liquide mobile, incolore, non solidifiable dans un mélange solide d'acide carbonique solide et d'éther. Parfaitement pur, son odeur rappelle celle du propionitrile; sa saveur est amère, désagréable. Il est plus léger que l'eau, à peine soluble dans ce liquide. Il bout à 78°,1, sous la pression normale (Gautier). Sa densité a été trouvée :

A 4°	0,7591
23°5	0,7417
32°5	0,7296
44°5	0,7198

Son coefficient de dilatation moyen est assez considérable, car de 0 à 44°,5, il est de 0,0015534.

Il est neutre aux réactifs colorés et brûle avec une flamme bleue, bordée de vert.

Chauffé longtemps dans un tube scellé, vers 200°, il se transforme partiellement en un liquide huileux, détonant, qui paraît constituer un polymère.

Chauffé avec de l'eau, vers 180°, ou mieux avec de l'eau acidulée à l'ébullition, il s'hydrate en deux temps successifs : il donne d'abord de l'éthylformamide, puis du formiate d'éthylamine.

Il s'oxyde aisément, à la manière de son homologue inférieur, en fournissant du cyanate d'éthyle, accompagné de produits complexes.

Lorsqu'on verse 1 vol. d'isonitrile, dissous dans 4 vol. d'éther, sur de l'oxyde d'argent, noyé lui-même dans l'éther anhydre, puis qu'on évapore lentement l'éther au bout de quelques jours, on obtient une masse blanche cristalline, qui laisse bientôt déposer de l'argent métallique. En reprenant alors par l'alcool et filtrant, on voit se déposer de beaux cristaux, d'un corps qui bout au-dessus de 200° et qui paraît répondre à la formule complexe $C^{20}H^{25}Az^{5}O^{8}$:

$$5C^{6}H^{5}Az + 6O^{2} = 2C^{2}O^{2} + C^{26}H^{25}Az^{5}O^{10}.$$

Ce corps paraît analogue à ceux qui ont été obtenus par Hoffmann en combinant l'urée aux cyanates.

Avec l'oxyde mercurique, l'oxydation est plus simple, surtout en présence de l'éther. Il se dégage de l'oxyde de carbone et l'on obtient, comme produit principal, un corps cristallin, soluble dans l'eau, l'acool et l'éther, répondant à la formule $C^{18}H^{22}Az^{4}O^{4}$:

$$5C^{6}H^{5}Az + 16HgO = 8Hg^{2} + 5C^{2}O^{2} + C^{2}H^{5}AzO^{2} + C^{18}H^{22}Az^{4}O^{4};$$

ce corps paraît être une combinaison d'éthylformamide et d'éthylurée.

Tous les produits d'oxydation se déposent en beaux cristaux de leurs solutions alcooliques. On peut concevoir leur formation en admettant que l'isonitrile fournit, en premier lieu, un isocyanate, puis du méthyl ou de l'éthylformamide, qui s'unissent soit entre eux, soit avec l'isocyanure, avec ou sans élimination d'oxyde de carbone.

Le nitrile éthylamiformique se comporte avec l'acide acétique comme son homologue; il y a production d'anhydride acétique et d'un liquide sirupeux passant vers 200°, constituant l'éthylformamide :

$$C^6H^5Az + 2C^4H^4O^4 = C^8H^6O^6 + C^2H^2(C^4H^5)AzO^2.$$

Avec les acides minéraux, la réaction est énergique, et si l'on agit sans précaution, on observe la formation de matières résineuses. L'acide chlorhydrique gazeux réagit si violemment, par exemple, qu'on obtient, même à basse température, une masse poisseuse, plus ou moins noirâtre.

Le *chlorhydrate*, $2C^6H^5Az.3HCl$,

en atomes,

$$2(C^2H^5.AzC).3HCl,$$

se prépare en additionnant un soluté éthéré et bien refroidi d'isonitrile d'une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre, tant qu'il se produit un louche. On obtient ainsi une masse blanche, cristalline, accompagnée d'un corps huileux, qu'on sépare par expression et qui est d'autant plus abondant que l'échauffement a été plus considérable. Ce produit, d'ailleurs, finit par cristalliser au bout de quelques jours. On lave le sel à l'eau salée et à l'abri de l'air, puis on le dessèche dans le vide.

Il cristallise en lamelles d'un blanc nacré, inodores, acides, d'un goût amer, hygrométriques. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui le dédoublent rapidement, de manière à mettre de l'acide formique en liberté; il est à peine soluble dans l'éther. Il commence à fondre vers 80°. puis se transforme vers 105° en un liquide épais qui cristallise de nouveau avec le temps. La chaleur l'altère aisément, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Traité par la potasse caustique, d'une concentration moyenne, il subit une réaction complexe, si l'on évite avec soin toute élévation de température : l'isonitrile, mis en liberté, est accompagné d'un liquide sirupeux, ambré, bouillant vers 200°, transformable à chaud par la potasse en éthylamine et formiate alcalin ; ce corps n'est donc autre chose que l'éthylformamide de Wurtz.

Nitrile dibrométhylamiformique.

Formules { Equiv. . . . $C^6H^5Az.Br^2$.
{ Atom. . . . $C^3H^5Az.Br^2 = C^2H^5.AzCBr^2$.

Syn. : *Dibrométhylcarbylamine.*

Ce produit d'addition a été obtenu par Tcherniak en dissolvant le nitrile

éthylamiformique dans le sulfure de carbone et en ajoutant par petites portions, avec la précaution de refroidir, une molécule de brome dissoute dans le même véhicule. A l'évaporation, puis dans le vide, il reste un liquide dense, incolore, possédant une faible odeur d'isonitrile et répondant à la formule ci-dessus.

Ce corps ne peut être distillé sans décomposition. Exposé à l'air humide, il dégage des gaz dont l'odeur rappelle celle de l'oxychlorure de carbone. Il donne avec les hydracides des combinaisons instables.

On peut l'envisager comme du cyanate d'éthyle dans lequel l'oxygène est remplacé par du brome.

Nitrile isopropylamiformique.

Formules { Équi. . . C^8H^7Az.
{ Atom. . . $C^4H^7Az = C^3H^7.AzC$.

Syn. : *Isocyanure de propyle. — Isopropylcarbylamine.*

On le prépare en chauffant au bain d'eau salée, vers 108°, un mélange de deux molécules de cyanure d'argent sec et de une molécule d'iodure d'isopropyle. La masse devient peu à peu visqueuse et il se dégage un peu de gaz formé d'acide cyanhydrique et de propylène. La masse, devenue verdâtre et demi-fluide, abandonnée plusieurs jours à elle-même, se prend en une masse cristalline formée d'iodure d'argent et de cyanure d'argent et d'isopropyle. En l'additionnant d'une solution aqueuse très concentrée de cyanure de potassium, il se sépare une couche huileuse, peu colorée, qu'on soumet à la distillation.

Le nitrile isopropylamiformique est un liquide incolore, doué d'une odeur qui rappelle celle de l'acétonitrile, déterminant dans la gorge une sensation d'amertume insupportable. Il bout à 87° (Gautier). Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, à peine soluble dans l'eau ; sa densité à zéro est de 0,7596.

Il s'unit vivement aux acides avec dégagement de chaleur ; mais les sels ainsi formés sont rapidement décomposés en présence de l'eau.

Traité par l'acide chlorhydrique, en solution aqueuse, il se dédouble en acide formique et en isopropylamine. A froid, les deux couches se mélangent lentement et il se forme un liquide huileux, bouillant vers 220°, qui est l'*isopropylformamide :*

$$C^8H^7Az + H^2O^2 = C^8H^9AzO^2.$$

Pour compléter l'hydratation, il faut chauffer le mélange à 150° pendant quelques heures. A la distillation, on recueille de l'acide formique, et le résidu est formé de chlorhydrate d'isopropylamine, ne contenant pas trace de sel ammoniac :

$$C^8H^7Az + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^6H^9Az.$$

Nitrile butylamiformique.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{9}Az$.
{ Atom. . . $C^{5}H^{9}Az = C^{4}A^{5}.AzC$.

Syn. : *Isocyanure de butyle.* — *Isobutylcarbylamine.*

Il a été obtenu par Gautier en chauffant avec le cyanure d'argent l'iodure de butyle provenant de l'alcool butylique de fermentation. Comme dans les cas précédents, on décompose le sel double formé par le cyanure de potassium.

On chauffe donc au bain d'huile, vers 130°, 2 p. d'iodure avec 3 p. de cyanure d'argent, le tout placé dans un ballon muni d'un appareil à reflux. Lorsque le mélange commence à se colorer, on arrête la réaction. On ajoute de l'eau et du cyanure de potassium : il se sépare aussitôt une couche huileuse, qu'on isole en la distillant au bain d'huile et en la rectifiant.

Le nitrile butylamiformique est un liquide incolore, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une odeur repoussante. Il bout à 114°-117° ; sa densité à 40° est égale à 0,7873. A — 65°, il ne se solidifie pas, devient visqueux, opalescent et ne reprend sa transparence qu'au voisinage de — 35°.

L'eau et les acides minéraux n'agissent pas aussi énergiquement sur lui que sur ses homologues inférieurs. Au contact de l'eau fortement acidulée, l'hydratation se fait lentement à la température ordinaire ; elle n'est complète qu'au voisinage de 140°, avec formation d'acide formique et d'isobutylamine :

$$C^{10}H^{9}Az + 2\,H^{2}O^{2} = C^{2}H^{2}O^{4} + C^{8}H^{11}Az.$$

Nitrile isoamylamiformique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{11}Az$.
{ Atom. . . $C^{6}H^{11}Az = C^{5}H.^{1}.AzC$.

Syn. : *Isocyanure d'isoamyle.* — *Isoamylcarbylamine.*

Il a été obtenu par Hofmann, en soumettant l'amylamine à l'action du chloroforme, en présence d'une solution de potasse alcoolique :

$$C^{10}H^{13}Az + C^{2}HCl^{3} = 3\,HCl + C^{12}H^{11}Az.$$

C'est un liquide incolore, transparent, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; son odeur, qui est accablante, rappelle à la fois celle de l'alcool amylique et celle de l'acide cyanhydrique. Son amertume est insupportable et ses vapeurs déterminent dans la gorge un sentiment de suffocation.

Il peut être distillé sans décomposition et bout à 137°, c'est-à-dire à 8° au-dessous de son isomère, le capronitrile.

est peu attaqué par les alcalis, mais il est décomposé par les acides avec une violence presque explosible. Après une légère ébullition avec l'eau acidulée, il est complètement dédoublé en acide formique et en isoamylamine :

$$C^{12}A^{11}Az + 2\,H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^{10}H^{13}Az.$$

Toutefois, il se fixe d'abord une molécule d'eau, d'où résulte un produit intermédiaire, l'amylformamide.

CHAPITRE IV

AMIDINES

Les amidines sont des bases qui résultent de l'union des amides avec l'ammoniaque, moins les éléments de l'eau. O. Wallach les définit : des composés basiques qui résultent de la substitution du radical bivalent AzH, à l'oxygène des amides.

Dans la théorie atomique, on les représente par la formule suivante ;

$$R.C \left\langle \begin{array}{l} AzH. \\ AzH^2. \end{array} \right.$$

R représente un radical hydrocarboné. On admet donc un groupe amidogène AzH^2, et un groupe imidogène AzH, groupes hypothétiques qui peuvent être modifiés par substitution pour fournir des amidines mono, di et trisubstituées.

I. — Amidines simples.

Le type de ce groupe est l'acédiamine de Strecker, qui a été obtenue par ce chimiste en chauffant de l'acétamide avec du chlorhydrate d'acétamide.

On les prépare :

1° En oxydant à l'air une solution ammoniacale d'une thiamine. (Bernthsen.)

2° Lorsqu'on traite une solution ammoniacale d'une thiamide par le chlorure mercurique. (Bernthsen.)

3° Par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le produit de la réaction de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'un nitrile et d'un alcool. (Pinner et Klein.)

Ces amidines sont des bases énergiques qui donnent avec les acides des sels bien cristallisés. En présence de l'eau et de l'alcool, elles se transforment en amides et en ammoniaque. Les alcalis caustiques leur enlèvent de l'ammoniaque et il y a formation d'un cyanure polymérisé.

Elles forment une combinaison argentique avec l'azotate d'argent, tandis que les iodures alcooliques les convertissent en amidines monosubstituées. Enfin, l'acide acétique anhydre les transforme en diamidines. (Pinner et Klein.)

II. — Amidines monosubstituées.

Elles prennent naissance dans plusieurs circonstances :

1° Par l'action de la chaleur sur un mélange d'un nitrile et d'un chlorhydrate d'amine. (Bernthsen.)

2° Par l'action de l'acide sur une thiamine, en présence d'une amine. (Bernthsen.)

3° Lorsqu'on chauffe un thiamide avec un chlorhydrate d'amine. (Bernthsen.)

Comme les amidines non substituées, elles jouent le rôle de bases énergiques et forment des sels cristallisés. L'eau et l'alcool les décomposent d'une manière analogue.

L'hydrogène sulfuré les dédouble en ammoniaque et en une thiamine substituée, puis en thiamide et en amine.

Le sulfure de carbone les transforme en thiamide substitué et en sulfocyanate d'amidine.

III. — Amidines disubstituées.

On les a divisées en trois groupes α, β et γ, suivant la nature de la substitution et on leur a attribué les formules atomiques suivantes :

α-Amidines. . . . . . . $R.C \begin{matrix} \nearrow Az.X \\ \searrow AzH.X \end{matrix}$

β-Amidines. . . . . . . $R.C \begin{matrix} \nearrow AzH \\ \searrow Az.X.X. \end{matrix}$

γ-Amidines. . . . . . . $R.C \begin{matrix} \nearrow Az \\ \searrow AzH \end{matrix} \rangle X'.$

X étant un radical monovalent et X′ un radical bivalent.

Les *α-amidines monosubstituées* se forment :

1° Lorsqu'on soumet les chlorures d'amides ou d'imides à l'action d'une amine. (Wallach et Hofmann.)

2° Lorsqu'on chauffe les bases chlorées, provenant de l'action de la chaleur sur les chlorures d'imides d'acides monobasiques, avec une amine ou avec la potasse. (Wallach et Hofmann.)

3° Lorsqu'on traite le chloroforme, le chloroforme benzoïque, etc., ou les éthers correspondants, par une amine.

4° Dans la distillation d'un mélange d'amine aromatique et d'un acide gras. (Weith.)

5° Dans l'action d'un chlorhydrate d'amine sur une amidine monosubstituée. (Bernthsen.)

Toutes ces bases donnent naissance à des sels bien définis. L'eau les dédouble

en amide et en amine. L'hydrogène sulfuré les transforme en thiamide substituée et en amine ; le sulfure de carbone les décompose en thiamide substitué et en sulfocarbimide.

Les *iso-amidines bisubstituées* prennent naissance par l'action de la chaleur sur un mélange formé d'un nitrile et d'un chlorhydrate d'amine secondaire. (Bernthsen.)

L'eau les transforme en ammoniaque et en amide disubstitué. L'acide sulfhydrique les dédouble en thiamine et en amide secondaire ; mais, par suite d'une réaction consécutive, il y a formation d'un thiamide disubstitué et d'ammoniaque.

Enfin, elles peuvent s'unir aux iodures alcooliques et engendrer des amidines trisubstituées. (Bernthsen.)

Les *γ-amidines disubstituées* ont été obtenues :

1° En distillant une orthodiamine aromatique avec un acide gras, l'acide acétique cristallisable ;

2° Par la réduction des dérivés orthonitrés des anilides, des toluides, etc. (Hobrecker.)

Ces nouvelles amidines ne sont pas dédoublées par l'eau : elles s'y unissent pour engendrer des bases hydroxylées. (Kelbe.)

IV. *Amidines trisubstituées.*

Elles ont été obtenues en chauffant les iso-amidines disubstituées avec les iodures alcooliques. (Bernthsen.)

Les principales amidines connues dérivent d'acides monobasiques.

On pourrait considérer la guanidine ou *carbotriamidine*, qui est un amide de l'urée, comme l'amidine de l'acide carbonique :

$$C^2H^4Az^2O^2 + AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^5Az^3.$$

En atomes :

$$CH^5Az^3 = AzH^2.C \begin{matrix} \nearrow AzH. \\ \searrow AzH^2, \end{matrix}$$

Dans ces dernières années Wallach et Kamensky ont cherché à préparer des bases amidinées dérivées d'acides bibasiques.

C'est ainsi qu'en traitant le camphorate d'éthylamine par le perchlorure de phosphore ils ont obtenu une base dérivant de ce sel par perte de trois molécules d'eau.

Aux acides monobasiques ne peut correspondre qu'une seule classe d'amidines ; mais il doit en exister plusieurs correspondant aux acides polybasiques, en même temps que plusieurs amidines, ainsi que des produits intermédiaires, comme l'acide succinique en offre des exemples.

Il est évident qu'on doit obtenir des bases analogues en soumettant à l'action du perchlorure de phosphore, ou d'un corps analogue, une foule d'amides, comme le diéthylmalonamide, le diméthylsuccinamide, le diéthylfumaramide ; le malate d'éthylamine, l'éthylnaphtylimide, etc., etc.

On ne décrira ici que quelques amidines dérivées des acides gras, ainsi que les guanidines et les guanamines.

Méthénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^2H^4Az^2$.
Atom. . . $CH^4Az^2 = CH(AzH)AzH^2$.

Syn. : *Formamidine. — Formodiamine.*

Le *chlorhydrate* de cette base a été obtenu par Gautier en faisant réagir l'alcool, vers 30°, sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique. On modère la réactior en plaçant le matras, qui contient le mélange, dans de l'eau glacée ; on la termine en fermant le matras à la lampe et en le chauffant à 100°. En séparant par filtration le sel ammoniaque formé, et en fractionnant la liqueur, on obtient d'abord de l'éther chlorhydrique, puis un liquide éthéré qui bout à 55° et qui donne à la saponification du formiate. Privé de ces deux composés, l'alcool fournit à l'évaporation un résidu fixe, fusible au-dessous de 100° ; on le sépare d'un peu de sel ammoniac par l'alcool absolu et on le dessèche dans le vide au-dessus du chlorure de calcium.

Il répond à la formule

$$C^2H^4Az^2.HCl,$$

et prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2(C^2AzH.HCl) + 2C^4H^4(H^2O^2) = C^4H^4(HCl) + C^4H^4(C^2H^2O^4) + C^2H^4Az^2.HCl.$$

Ce chlorhydrate se décompose partiellement, sous l'influence du dissolvant, en sel ammoniaque et acide chlorhydrique :

$$C^2H^4Az^2.HCl = C^2AzH + AzH^4.Cl.$$

Le *chlorhydrate de formamidine* est un sel cristallisé, hygrométrique, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu. Il fond à 80°, mais des fusions répétées l'altèrent notablement et finissent par le transformer en un corps visqueux. Vers 100°, il se décompose peu à peu, en laissant finalement un résidu de chlorhydrate d'ammoniaque. Chauffé vers 200°, il brunit, dégage de la méthylamine et laisse du chlorhydrate d'ammoniaque. (Gautier.)

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition sa solution alcoolique, il se dégage de l'ammoniaque en abondance et il se forme d'autres produits qui n'ont pas encore été isolés. (Pinner.)

La solution aqueuse, qui est neutre aux réactifs colorés, s'acidifie lentement à l'air.

Lorsqu'on cherche à en isoler la base au moyen des alcalis, il se dégage de l'ammoniaque et il y a formation de formiate alcalin, sans trace de cyanure :

$$C^2H^4Az^2HCl + 2KHO^2 = 2AzH^3 + C^2HKO^4 + KCl.$$

Les sels de la base s'obtiennent par double décomposition, au moyen du chlorhydrate et des sels d'argent correspondants.

Le *nitrate*, $C^2H^4Az^2.AzO^6H + nAq$, se présente sous forme de feuillets lozangiques, incolores, peu solubles dans l'alcool fort et dans l'éther. Il fond au-dessous de 100° et se prend par le refroidissement en belles aiguilles entre-croisées. A 100°, il se décompose peu à peu, avec dégagement de vapeurs acides.

Le *sulfate*, $2(C^2H^4Az^2).S^2H^2O^8 + nAq$, est un sel blanc très déliquescent, neutre, bien cristallisé, ayant un goût salé et styptique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^2H^4Az^2.HCl.PtCl^2,$$

se prépare en y ajoutant à une solution aqueuse de chlorhydrate un petit excès de chlorure platinique neutre. Il ne se forme pas de précipité, même avec des solutés assez concentrés; mais à l'évaporation il se fait bientôt une belle cristallisation de cubo-octaèdres de couleur orangée. Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'alcool éthéré, ce qui permet de l'isoler de l'excès de chlorure platinique. (Gautier.)

D'après Pinner et Klein, la réaction de l'acide chlorhydrique sec sur une solution alcoolique d'acide cyanhydrique anhydre s'effectue en produisant des explosions, comme l'avait du reste déjà signalé Gauthier.

Séparée du sel ammoniac déposé et privée de l'excès d'acide cyanhydrique par l'oxyde mercurique, la solution est-elle soumise à la distillation, il passe d'abord du chlorure d'éthyle, puis du formiate d'éthyle. Lorsque tout l'alcool a distillé, la température s'élève et l'on obtient de 190 à 200° un liquide bouillant, après rectification, à 196°, insoluble dans l'eau, plus léger que l'eau, doué d'une odeur d'acétal. Ce corps a pour composition $(C^4H^4O^2)^n$.

En attendant plusieurs jours avant d'effectuer cette distillation, on obtient, après le départ de l'alcool, un résidu qui cristallise en lamelles ; ces cristaux, qui sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 81-82°, et non distillables, ont pour composition $C^{12}H^{15}AzO^6$. Comme on les obtient également en traitant par l'ammoniaque le liquide $(C^4H^4O^2)^n$, ils constituent l'amide d'un acide, dont le liquide bouillant à 196° est l'éther. En effet, en saponifiant cet éther par la potasse, on obtient un sel de potassium déliquescent, fournissant par double décomposition un sel argentique $C^{12}H^{11}AgO^8$, cristallisable dans l'eau chaude en fines aiguilles.

C'est le sel d'argent de l'*acide diéthylglyoxylique*, dont le sel sodique a été préparé par Geuther et Fischer en 1854. L'éther et l'amide de cet acide ont été décrits par Schreiber, qui donne 199°,2 comme point d'ébullition du premier, et 76°,5 comme point de fusion de l'amide.

L'action du gaz chlorhydrique sur l'acide cyanhydrique, dissous dans l'alcool isobutylique, a lieu comme avec l'alcool éthylique (Pinner et Klein). On traite par l'eau le produit de la réaction, on distille le liquide surnageant, on le sature par l'acide chlorhydrique. Après 24 heures de contact, on sépare le sel ammoniaque qui se dépose. A la distillation, on obtient d'abord du chlorure de butyle, puis un liquide qui passe à 250-252° ; ce liquide, traité par l'ammoniaque, fournit de l'alcool isobutylique et un composé fusible à 42-45°, cristal-

lisant en masses radiées. Le liquide est l'*éther diisobutylglyoxylique* et le produit de l'action de l'ammoniaque est son amide, $C^{20}H^{21}AzO^{6}$.

Pour éviter ces réactions complexes, Pinner fait réagir la quantité strictement nécessaire d'alcool absolu (1 molécule) sur un mélange d'éther pur et d'acide cyanhydrique anhydre (1 molécule). Ce mélange refroidi absorbe deux molécules d'acide chlorhydrique gazeux. Il faut agiter continuellement; sans quoi, après la saturation, il se produit, même au sein du mélange réfrigérant, une détonation qui projette le liquide hors du vase. Le liquide se remplit alors de cristaux prismatiques, brillants, constituant le *chlorhydrate d'éthylformimide*,

$$C^4H^4(C^2H^3AzO^2).HCl,$$

en atomes :

$$CH \begin{cases} /\!\!/ AzH \\ \diagdown OC^2H^5 \end{cases} HCl,$$

sel très altérable, qui se décompose facilement avec production de sel ammoniaque.

Chauffé seul, ce sel se décompose avec production de chlorure d'éthyle, de formiate d'éthyle et de chlorhydrate de formamidine :

$$2C^4H^4(C^2H^3AzO^2)HCl = C^4H^4(HCl) + C^4H^4(C^2H^2O^4) + C^2H^4Az^2.HCl.$$

Traité par l'ammoniaque, il se transforme en chlorhydrate de formamidine :

$$C^4H^4(C^2H^3AzO^2)HCl + AzH^3 = C^4H^4(H^2O^2) + C^2H^4Az^2.HCl.$$

Diméthylméthénylamidine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^6H^8Az^2 = C^2H^2[C^2H^2(C^2H^4Az^2)]. \\ \text{Atom.} \ldots & C^4H^8Az^2 = CH(Az.CH^3)AzH(CH^3). \end{cases}$$

Traité par la méthylamine, le chlorhydrate d'éthylformamide donne naissance à du chlorhydrate de diméthylformamidine, $C^6H^8Az^2.HCl$, en atomes,

$$HCl.CH \begin{cases} /\!\!/ Az.CH^3. \\ \diagdown AzH.CH^3. \end{cases}$$

Ce *chlorhydrate* cristallise en lamelles déliquescentes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate* cristallise en lamelles rouges, pointues (Pinner).

Diéthylméthénylamidine dissymétrique.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{12}Az^2 = C^4H^4[C^4H^4(C^2H^4Az^2)]$.
{ Atom. . . $C^5H^{12}Az^2 = CH.AzH.Az(C^2H^5)^2$.

Une solution alcoolique de diéthylamine (2 molécules) est additionnée d'une molécule de chlorhydrate d'éthylformimide et le mélange est abandonné à lui-même pendant quelques semaines. En distillant le mélange au bain-marie, il passe de l'ammoniaque et le résidu laisse déposer par le refroidissement du chlorhydrate de diéthylamine. On filtre, on ajoute au liquide le double de son volume d'éther et l'on refroidit fortement : il se dépose encore du chlorhydrate de diéthylamine, mélangé de prismes brillants, hygroscopiques, fusibles à 125°, constituant le chlorhydrate de diéthylformamidine dissymétrique, en atomes,

$$HCl.CH \begin{matrix} \nearrow AzH \\ \searrow Az(C^2H^5)^2 \end{matrix},$$

corps très soluble dans l'alcool.

Additionné de chlorure platinique, il fournit un sel double, d'un jaune rougeâtre, formé de petits prismes fusibles à 208-209°, ayant pour composition :

$$C^{10}H^{12}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

Les eaux mères, d'où l'on a séparé le sel précédent, étant évaporées dans le vide pour éliminer l'éther, puis reprises par l'eau et additionnées de chlorure platinique, fournissent un précipité formé de longues aiguilles d'un jaune rougeâtre, fusibles à 153°, ayant pour formule :

$$C^{20}H^{21}Az^3.HCl.PtCl^2.$$

Le chlorhydrate de cette nouvelle base est instable et se réduit dès qu'on cherche à l'isoler, avec production de sel ammoniac et de chlorhydrate de diéthylamine.

La réaction de la diéthylamine sur l'éther formimidique peut donc être représentée par les équations suivantes ;

$$1° \; C^4H^4(C^2H^5AzO^2).HCl + \frac{C^4H^4}{C^4H^4}(AzH^3) = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4[C^4H^4.C^2H^4Az^2]HCl.$$

$$2° \; 2C^4H^4(C^2H^3AzO^2)HCl + 3C^8H^{11}Az = AzH^3 + 2C^4H^4(H^2O^2) + C^8H^{11}AzHCl + C^{20}H^{21}Az^3.HCl,$$

Pinner attribue à la base triazotée la formule atomique suivante :

$$C^{10}H^{21}Az^3 = \begin{matrix} CH \\ \vdots \\ C \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow Az(C^2H^5)^2 \\ \searrow Az \\ \nearrow \\ \searrow Az(C^2H^5)^2. \end{matrix}$$

Diacétylméthénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^8Az^2O^4 = 2C^4H^2O^2(C^2H^4Az^2)$.
{ Atom. . . $C^5H^8Az^2O^2 = Az(C^2H^3O).CH.AzH(C^2H^3O)$.

Syn. : *Diacétylformamidine.*

Chauffé en tubes scellés avec de l'ammoniaque aqueuse, l'éther orthoformique donne du formiate d'ammonium. Avec une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu, Wichelhaus a obtenu une base donnant un chloroplatinate, bien cristallisé, de formamidine.

En remplaçant l'ammoniaque par l'acétamide, et en chauffant le mélange en tubes scellés pendant quelques heures, à 180°, il se produit de l'alcool et des cristaux blancs, cubiques, constituant de la diacétylméthénylamidine :

$$C^2H(O^2C^4H^5)^3 + 2(C^4H^5AzO^2) = 3C^4H^6O^2 + C^{10}H^8Az^2O^4.$$

Chauffé avec de l'eau, ce composé s'hydrate et donne de l'acétate de méthénylamidine.

La diacétylméthénylamidine est à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Dans la réaction précédente, il se forme aussi de l'éther acétique et une formamidine :

$$C^2H(O^2.C^4H^5)^3 + 2C^4H^5AzO^2 = 2C^4H^4(C^4H^4O^4) + C^4H^6O^2 + C^2H^4Az^2.$$

En effet, lorsqu'on sépare les cristaux formés, puis qu'on ajoute à la lessive alcaline de l'acide chlorhydrique et du chlorure platinique, on obtient un chloroplatinate qu'on peut transformer en chlorhydrate d'une formamidine, qui paraît isomère avec celle de Gautier, car elle est diacide et son chloroplatinate répond à la formule

$$C^2H^4Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Wichelhauss a décrit cette base sous le nom d'*amidométhénylimide.*

Suivant Pinnier, lorsqu'on chauffe pendant 2 heures, au réfrigérent ascendant, un mélange de chlorhydrate de formamidine, d'acétate de sodium fondu et d'anhydride acétique, puis qu'on ajoute à la masse refroidie un peu d'alcool, il reste sur le filtre un abondant précipité, que l'on soumet à des cristallisations répétées dans l'eau. On obtient ainsi des cristaux de diacétylformamidine, corps que l'eau bouillante décompose avec production d'acétamide.

Il reste dans les eaux mères une autre base qu'on peut précipiter par la soude ou l'ammoniaque, fusible à 224°, ayant pour formule $C^{16}H^{11}Az^3O^6$. Cette nouvelle base qui cristallise dans l'eau chaude, prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^2H^4Az^2 + 2C^8H^6O^6 = 2H^2O^2 + C^4H^5AzO^2 + C^{16}H^{11}Az^3O^6.$$

L'auteur attribue à la nouvelle base la formule atomique suivante :

$$\begin{array}{l} CH \lessgtr \begin{array}{l} Az.C^2H^5O \\ Az \end{array} \\ CH \lessgtr Az(C^2H^5O)^2 \end{array}$$

et l'appelle *triacétylformamidile*, en proposant le nom d'*amidile* aux corps ayant pour structure

$$\begin{array}{l} RC \lessgtr \begin{array}{l} AzH \\ Az \end{array} \\ RC \lessgtr AzH^2 \end{array}$$

Éthénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^6Az^2$.
{ Atom. . . $C^2H^6Az = CH^3C(AzH)AzH^2$.

Syn. : *Acédiamine.*

Lorsqu'on chauffe l'acétamide dans un courant de gaz chlorhydrique sec, il reste dans la cornue un mélange de sel ammoniacal et de chlorhydrate d'acédiamine ; ce dernier sel se dissout dans l'alcool éthéré, qui l'abandonne par évaporation sous forme de cristaux prismatiques :

$$2C^4H^5AzO^2 + HCl = C^4H^6Az^2.HCl + C^4H^4O^4.$$

Ce chlorhydrate est un sel neutre, qui cristallise aisément dans l'alcool. Il est en beaux prismes brillants, légèrement déliquescents, fusibles à 164°-165°. (Pinner.)

Avec le chlorure platinique, il fournit un sel double

$$C^2H^6Az^2ClH.PtCl^2,$$

dont les cristaux, d'un jaune rougeâtre, sont solubles dans l'eau, décomposables par l'eau bouillante en donnant du chloroplatinate d'ammonium.

Le *sulfate*,

$$(C^4H^6Az^2)^2.S^2H^2O^8,$$

est sous forme de paillettes nacrées.

L'acédiamine libre est très alcaline et très instable : pour peu que la température s'élève, elle se transforme en acide acétique et en ammoniaque.

$$C^4H^6Az^2 + 2\,H^2O^2 = 2\,AzH^3 + C^4H^4O^4.$$

Strecker l'a envisagée comme de l'acétonitrile conjugué avec de l'ammoniaque :

$$C^4H^3Az + AzH^3 = C^4H^6Az^2.$$

W. Hofmann a obtenu son dérivé diphénylé en chauffant de l'aniline, de l'acide acétique et du perchlorure de phosphore :

$$C^4H^4O^4 + 2(C^{12}H^5.AzH^2) = 2H^2O^2 + C^4H^4(C^{12}H^5)^2Az^2.$$ [1]

Ethényldiéthylamidine.

Formules { Équiv.. . $C^{12}H^{14}Az^2 = C^4H^4[C^4H^4(C^4H^6Az^2)]$.
Atom. . . $C^6H^{14}Az^2 = CH^3.C(Az.C^2H^5).AzC^2H^5H$.

Lorsqu'on attaque l'éthylacétamide par le chlorure de phosphore, il se forme un composé $C^{12}H^{15}ClAz^2$, que la potasse caustique dédouble en laissant passer à la distillation la base $C^{12}H^{14}Az^2$.

C'est un liquide huileux, bouillant à 165-168°, soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction alcaline. Bouilli avec de la potasse, en solution concentrée, il se dédouble aisément en acide acétique et en éthylamine.

$$C^{12}H^{14}Az^2 + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + 2C^4H^7Az.$$ [2]

Anhydrodiacétylacétamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2O^2$.
Atom. . . $C^6H^8Az^2O = CH^3.C \lessgtr \begin{matrix} Az.C.CH^3 \\ AzH.CO.CH \end{matrix}$

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition, pendant une heure et demie, un mélange de chlorhydrate d'acétamidine, d'acétate de sodium et d'acide acétique anhydre, on obtient un mélange d'anhydre-diacétylacétamidile et d'anhydrodiacétylamidine, qu'on précipite du produit de la réaction par une solution étendue de soude ; on sépare ensuite les deux bases l'une de l'autre par l'eau bouillante, qui ne dissout que la première et on les fait cristalliser dans l'alcool.

L'*anhydrodiacétyacétamidile*,

$$C^{16}A^{11}Az^3O,$$

cristallise en prismes, fusibles à 185°, avec deux molécules d'eau de cristallisation. Pinner lui donne pour formule atomique probable :

$$\begin{matrix} CH^3 \lessgtr Az.C.CH^3 \\ \quad > Az \\ CH^3 \lessgtr AzH.CO.CH. \end{matrix}$$

1. *Comptes rendus*, t. LXII, et *Soc. ch.*, t. VI, 163-165
2. Wallach. *Liebig's Ann. der Ch. und Ph.*, 184, 108.

L'*anhydrodiacétylacétamidine* est en aiguilles fusibles à 253°.
Les deux bases fournissent des chloroplatinates bien cristallisés.

Propionamidine.

Formules { Équiv.. . $C^6H^8Az^2$.
{ Atom. . . $C^3H^8Az^2 = C^2H^5.C(AzH).AzH^2$.

Amidine obtenue par Pinner et Klein en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange équimoléculaire de propionitrile et d'alcool isobutylique. On décompose la solution par l'ammoniaque alcoolique et l'on évapore dans le vide. On obtient ainsi un *chlorhydrate*,

$$C^6H^8Az^2.HCl,$$

corps hygrométrique, déliquescent, fusible à 129°, que la potasse caustique, en solution concentrée, dédouble avec séparation d'un liquide huileux, probablement la propionamidine. (Pinner.) Il est très soluble dans l'alcool et dans l'eau, insoluble dans l'éther.

La propionamidine ne se concrète pas dans le vide. Si elle n'a pas été séchée, elle perd de l'ammoniaque sur l'acide sulfurique et se convertit en propionamide.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^6Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est en cristaux d'un jaune rougeâtre, peu solubles dans l'eau. Il fond à 199-200°, en se décomposant partiellement.

Capronamidine.

Formules { Équiv.. . $C^{12}H^{14}Az^2$.
{ Atom.. . . $C^6H^{14}Az^2 = C^5H^{11}.C(AzH),AzH^2$.

Le *chlorhydrate* de cette base,

$$C^{12}H^{14}Az^2.HCl,$$

se présente sous forme de grandes lamelles un peu déliquescentes, très solubles dans l'alcool, fusibles à 106-107°.

Chauffé pendant 2 heures, à l'ébullition, avec de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique, il donne par une affusion d'eau un précipité liquide, huileux, qui renferme du *capronitrile,* tandis qu'il reste en solution de l'acide acétique et du *capronamide,* qu'on peut extraire au moyen de l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{14}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est en paillettes jaunes, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud, fusibles à 199°, avec décomposition.

Le *chlorhydrate de l'éther capronimidique* se solidifie au-dessous de zéro. Traité avec précaution par une lessive de soude, il fournit l'*éther capronimidique*,

$$C^4H^4(C^{12}H^{13}AzO^2),$$

liquide bouillant à 168°. (Pinner.)

GUANIDINES.

(*Polyamines monoacides.*)

$$C^{2n}H^{2n+5}Az^3.$$

Les amidines qui précédent dérivent d'acides monobasiques. On peut considérer la *guanidine* comme dérivant d'un acide bibasique, l'acide carbonique; en effet, ce corps est un amide de l'urée :

$$C^2H^4Az^2O^2 + AzH^3 - H^2O^2 = C^2H^5Az^3.$$

C'est un amide à fonction complexe, jouant le rôle de base, une *diamine-amide.*

Dans la théorie atomique, le radical R, de la formule générale,

$$R.C \begin{cases} AzH \\ AzH^2 \end{cases}$$

n'est plus un corps hydrocarboné, mais le groupe AzH^2 ;

$$CO \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} + AzH^3 = AzH^2.C \begin{cases} AzH \\ AzH^2. \end{cases}$$

D'ailleurs, la plupart des atomistes attribuent à la guanidine la formule suivante :

$$CH^5Az^3 = AzH : C \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

L'idée d'envisager la guanidine comme une amidine se trouve justifiée par les modes de formation de ce corps, dont quelques-uns se confondent avec les méthodes générales de formation des amidines, et par la décomposition de la guanidine sous l'influence de l'eau, dédoublement qui correspond à celui des amidines.

On peut enfin remarquer qu'il existe des corps intermédiaires entre les

amides d'acides bibasiques et leurs amidines théoriques. Tel est le composé décrit par Kingler, corps qui tient le milieu entre le *diphénⁱyloxamide* et la *tétraphénⁱyloxamidine*, encore inconnue, composés auxquels l'auteur attribue les formules atomiques suivantes :

Diphényloxamide.	Corps de Kingler.	Tétraphényloxamidine
$C \langle^{AzH.C^6H^5}_{O}$	$C \langle^{AzH.C^6H^5}_{O}$	$C \langle^{AzH.C^6H^5}_{AzC^6H^5}$
$C \langle^{O}_{AzH.C^6H^5}$	$C \langle^{AzC^6H^5}_{AzH.C^6H^5}$	$C \langle^{AzC^6H^5}_{AzH.C^6H^5}$

On conçoit, d'ailleurs, que le nombre des amidines à fonction mixte soit considérable : la théorie permet de prévoir et de formuler des amidines-acides, des amidines, alcools, des amidines-amines, des amidines-éthers, etc., etc.

GUANIDINE.

Formules { Équiv.. . . $C^2H^5Az^3$
Atom.. . . $C^2H^5Az^3 = AzH^2.C(AzH)(AzH^2)$.

Syn. : *Carbotriamine.*

Formation.

La guanidine, découverte en 1861 par Strecker, prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° En attaquant la guanine par un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique. Il y a en même temps production d'acide parabanique, et même production d'une petite quantité de xanthine. (Strecker) :

1° $$\underbrace{C^{10}H^5Az^5O^2}_{\text{Guanine.}} + H^2O^2 + 3O^2 = C^2H^5Az^3 + C^2O^4 + \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique.}}$$

2° $$\underbrace{2(C^{10}H^5Az^5O^2}_{\text{Guanine.}} + 3O^2 + Az^2 + H^2O^2 + \underbrace{2C^{10}H^4Az^4O^4}_{\text{Xanthine.}}$$

2° Dans l'action de l'acide chlorhydrique bouillant sur le biuret ; ou encore, lorsqu'on chauffe ce corps à 160-170° dans un courant de gaz chlorhydrique sec (Finck) :

$$C^4H^5Az^3O^4 = C^2O^4 + C^2H^5Az^3.$$

3° Elle se forme en très petite quantité lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur la chloropicine. (Hofmann.)

$$C^2Cl^3(AzO^4) + 3AzH^3 = 2HCl + AzHO^4 + C^2H^5Az^3.HCl.$$

L'acide azoteux réagit sur l'ammoniaque en excès, d'où résultent de l'eau et de l'azote, si la température s'élève suffisamment :

$$AzHO^4 + AzH^3 = Az^3 + 2H^2O^2.$$

4° En faisant réagir à 160-170°, l'ammoniaque sur l'orthocarbonate d'éthyle de Basset (Hofmann) :

$$C^2(C^4H^5)^4O^8 + 3AzH^3 = 4C^4H^6O^2 + C^2H^5Az^3.$$

Dans cette réaction, comme dans la précédente, une partie de la guanidine se dédouble en acide carbonique et en ammoniaque :

$$C^2H^5Az^3 + 2H^2O^2 = C^2O^4 + 3AzH^3.$$

5° Par l'action du cyanamide sur le chlorhydrate d'ammoniaque (Erlenmeyer), à la température de 100°,

$$C^2H^2Az^2 + AzH^4Cl = C^2H^5Az^3.HCl.$$

6° Dans la réaction du gaz chloroxycarbonique sur le gaz ammoniaque. (G. Bouchardat.) Il se forme à la fois de l'urée, de l'acide mélanurique, de l'acide cyanurique et du chlorhydrate de guanidine. (*Compt. rendus* t. LXIX, 561.).

7° En chauffant vers 100°, en vase clos, de l'iodure de cyanogène avec de l'alcool ammoniacal à 10 pour 100. Après 2 ou 3 heures de chauffe, tout l'iodure disparaît et est remplacé par de l'iodhydrate de guanidine pur :

$$C^2AzI + 2AzH^3 = C^2H^5Az^3.HI.$$

D'après Ossikovszky, il se forme dans cette réaction une notable quantité d'iodure d'ammonium.

8° Par l'action de l'ammoniaque sur le fulminate de mercure, cette formation est accompagnée d'urée.

9° Lorsqu'on chauffe à 170-200°, le sulfocyanate d'ammonium (Delitsch, Volhard) :

$$2C^2Az(AzH^4)S^2 = S^2H^2 + C^2AzHS^2, C^2H^5Az^3.$$

Volhard admet que le sulfocyanate de guanidine est précédé de sulfurée, qui se décomposerait ensuite en acide sulfhydrique et cyanamide ; que le sulfocyanate d'ammoniaque restant fixerait, d'une part, l'hydrogène sulfuré, pour former du sulfocarbonate d'ammonium ; d'autre part, du cyanamide, pour engendrer du sulfocyanate de guanidine :

$$1° \quad C^2Az(AzH^4)S^2 + 2H^2S^2 = C^2S^2(SH.AzH^3);$$
$$2° \quad C^2Az(AzH^4)S^2 + C^2Az^2H^2 C^2AzHS^2.C^2H^5Az^3;$$

10° Enfin, Lossen a observé la formation d'une petite quantité de guanidine dans les produits d'oxydation de l'albumine de l'œuf par le permanganate de potassium [1].

1. *Liebig's Ann. der Ch. und Ph.*, 201, 369.

Préparation.

Pour préparer la guanidine au moyen de la guanine, on délaie celle-ci dans de l'acide chlorhydrique, d'une densité de 1,10, et on ajoute par portion du chlorate de potassium, jusqu'à dissolution complète. Par une évaporation lente, il se sépare de l'acide parabanique cristallisé.

Les eaux mères, étendues d'eau, sont neutralisées par du carbonate de baryum, et précipitées par de l'alcool absolu, le précipité étant un mélange d'oxalurate de baryum, de chlorure de baryum et de xantine barytique. La solution filtrée est évaporée à siccité au bain-marie et le résidu est épuisé par l'alcool absolu bouillant. L'alcool étant évaporé au bain-marie, il reste un chlorhydrate, qu'on transforme en sulfate, en le faisant digérer avec du sulfate d'argent; on précipite l'excès de ce réactif par le chlorure de baryum et on concentre au baie-marie : l'addition d'alcool absolu détermine la précipitation d'un sulfate de guanidine visqueux, qui devient bientôt cristallin. (Strecker.)

Volhard conseille d'introduire du sulfocyanate d'ammonium bien sec dans une cornue munie d'un thermomètre et d'un récipient et de chauffer pendant 20 heures à 180-190°. Le résidu verdâtre, qui reste dans la cornue, est traversé par de grandes lamelles, presque incolores ; il se dissout dans son poids d'eau froide, en laissant fort peu de résidu ; il est constitué par du sulfocyanate de guanidine, qu'on purifie par le noir animal et par plusieurs cristallisations dans l'eau ou dans l'alcool ; 100 p. de ce sel, dissoutes dans la plus petite quantité d'eau possible, sont additionnées de 48 p. de carbonate de potassium pur. En concentrant la solution et en l'épuisant par 200 p. d'alcool absolu bouillant il reste du carbonate de guanidine, qu'on fait cristalliser dans l'eau.

Delitsch traite le sulfocyanate de guanidine par le sulfate de cuivre, puis décompose le sulfate de guanidine, contenu dans la liqueur filtrée, par l'eau de baryte.

La guanidine libre est difficile à isoler à l'état de pureté, en raison de son avidité pour l'acide carbonique.

Propriétés.

La guanidine est une masse cristalline, caustique, déliquescente, qui attire vivement l'humidité et l'acide carbonique de l'air. C'est une base énergique.

Chauffé à 160° avec 2,5 p. d'urée sèche, son carbonate se transforme en *dicyanodiamidine*, par perte d'une molécule d'ammoniaque :

$$C^2H^5Az^3 + C^2H^4Az^2O^2 = AzH^3 + C^4H^6Az^4O^2.$$

On isole ce dérivé en le transformant dans la combinaison cuivrique décrite par Haag[1]. Oxydé par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, il reproduit la guanidine. (Baumann.)

1. *Rép. de ch. pure*, t. VI, 315, 317.

L'action des haloïdes a été étudiée par Ivan Kamenski.

Par l'addition de 1 molécule de brome à 1 molécule de carbonate de guanidine en solution aqueuse, on obtient un dérivé monobromé,

$$C^2H^4BrAz^3,$$

qui se présente sous forme de petits cristaux jaunes, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, et surtout à chaud dans la benzine, dernier véhicule qui l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles feutrées. Il détone à 100° et l'azotate d'argent lui enlève son brome à l'ébullition.

Avec trois molécules de brome, on obtient des cristaux volumineux rouges, qui paraissent constiuer un dibromure de guanidine monobromé; en effet, ces cristaux perdent du brome par des lavages à l'éther, en laissant de la guanidine monobromée.

Le composé monochloré,

$$C^2H^4ClAz^3,$$

s'obtient par l'action du chlorure de chaux, en solution aqueuse, sur l'acétate de guanidine. C'est un corps détonant vers 150°, cristallisable en aiguilles jaunes solubles dans la benzine.

Par l'action de l'acide iodhydrique, chargé d'iode, sur le carbonate de guanidine, il se forme un produit d'addition, *l'iodhydrate d'iodure de guanidine*,

$$C^2H^5Az^3I^2.HI,$$

qui se présente en cristaux prismatiques rappelant la couleur de l'iode.

En réagissant sur la guanidine, l'anhydride benzoïque donne naissance à de la dibenzoylurée. (Mac Creath.)

La guanidine donne avec la plupart des acides des sels neutres, cristallisables.

Le *carbonate de guanidine*,

$$C^2H^5Az^3.C^2H^2O^6,$$

se forme sous l'influence de l'acide carbonique de l'air ou par double décomposition du sulfate de guanidine et du carbonate de baryum. On l'obtient encore en délayant le sulfocyanate dans l'acide sulfurique étendu, portant à l'ébullition et laissant refroidir. La liqueur, séparée par filtration des cristaux d'acide persulfocyanique, est traitée par le carbonate de baryum et filtrée; elle fournit le sel par évaporation.

Il cristallise en cubes, qui sont très solubles dans l'eau.

D'après Wyrouboff, il se présente aussi en octaèdres, d'apparence quadratique, dont les propriétés optiques se rapprochent de celles du sulfate de strychnine.

Le soluté aqueux, qui précipite par l'alcool, est fortement alcalin; il précipite les sels de chaux, de baryte et d'argent, à la manière des carbonates alcalins.

Chauffé au bain-marie avec un peu d'eau et son poids de phénol, le carbonate de guanidine dégage de l'acide carbonique.

Lorsque le dégagement gazeux a cessé et qu'on porte la température à 140°, il se dégage de l'ammoniaque et la base se transforme en mélamine. Pour isoler cette dernière, on maintient la température pendant quelques instants à 160°, on reprend par l'eau bouillante et on recueille les cristaux qui se déposent par le refroidissement. (Nencki) :

$$3C^2H^5Az^3 = 3AzH^3 + C^6H^6Az^6,$$

réaction analogue à la transformation de l'urée en acide cyanique.

L'azotate est en lamelles déliées, prismatiques, incolores, peu solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate* cristallise difficilement, en fines aiguilles.

Le *chromate* est un beau prisme, d'un jaune orange.

Le *sulfate* est un prisme volumineux, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sulfocyanate* cristallise en lamelles flexibles, très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^2H^5Az^3.HCl.PtCl^2,$$

est soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en aiguilles jaunes, ou en prismes orangés.

Le *chloraurate*,

$$C^2H^5Az^3.HCl.Au^2Cl^3,$$

est en longues aiguilles, d'un jaune foncé.

L'*azotate de guanidine argentique*,

$$C^2H^5Az^3.AzAgO^6,$$

est constitué par un précipité cristallisable en aiguilles.

L'*oxalate acide*,

$$C^2H^5Az^3.C^4H^2O^8 + H^2O^2,$$

s'obtient en saturant le carbonate par l'acide oxalique, puis en ajoutant au soluté neutre autant d'acide oxalique qu'il en contient. Il est en cristaux incolores, peu solubles dans l'eau froide.

Dérivés de la guanidine.

Nitrosoguanidine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \; . \; . \; . \; C^2H^4(AzO^4)Az^3 \\ \text{Atom.} \; . \; . \; . \; CH^4(AzO^2)Az^3. \end{cases}$$

On l'obtient en faisant réagir l'acide azotique nitreux sur la guanidine. On

chauffe doucement le mélange pendant quelques instants, on l'abandonne à lui-même pendant 24 h., puis on le verse dans l'eau froide; le précipité lavé est recristallisé dans l'eau bouillante.

On peut aussi délayer dans l'acide azotique fumant de l'azotate de guanidine desséché et pulvérisé, puis diriger dans la masse un courant d'acide azoteux. Après dissolution, on précipite par l'eau, on exprime le précipité, on le lave à l'eau froide et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

Jousselin conseille de broyer l'azotate avec de l'acide sulfurique concentré; la masse s'échauffe en dégageant des vapeurs nitreuses; desséchée sur une brique poreuse, et reprise par l'eau bouillante, elle abandonne par le refroidissement une belle cristallisation de nitrosoguanidine.

La nitrosoguanidine cristallise en aiguilles feutrées, insolubles dans l'éther et dans le chloroforme, peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool.

Avec l'acide azotique et l'acide chlorhydrique, elle fournit des sels bien cristallisés.

Les alcalis la décomposent à froid, avec dégagement d'ammoniaque.

Sa solution aqueuse, additionnée d'un peu de potasse très diluée, puis d'une goutte de sulfate ferreux, prend une magnifique coloration pourpre, que les acides détruisent immédiatement et qui disparaît spontanément au bout de quelques heures: En épuisant la solution pourpre par l'alcool éthéré et par l'alcool absolu, il reste un dépôt solide, formé de petits prismes rouges, microscopiques, disséminés dans du sulfate de potassium précipité.

La même coloration pourpre apparaît lorsqu'on délaie le nitroguanidine dans un peu d'eau à 40° et qu'on ajoute du fer réduit par l'hydrogène. Cette coloration disparaît ensuite peu à peu, pour faire place à une teinte jaune, et il se dégage de l'ammoniaque. Par le refroidissement, la nitroguanidine cristallise; l'eau mère, à l'évaporation dans le vide, laisse déposer un corps jaune, d'apparence amorphe, mais formé en réalité de lamelles microscopiques, transparentes, groupées concentriquement et mélangées d'aiguilles de nitroguanidine, qu'il est difficile de séparer.

Le corps jaune, assez soluble dans l'eau, est peu stable. Son soluté se décompose, même à la température ordinaire, instantanément à 100°. Il répond à la formule $C^2H^5Az^5O^2$, et l'équation suivante rend compte du dégagement d'ammoniaque (Jousselin) :

$$C^2H^4(AzO^4)Az^3 + H^2 = AzH^3 + C^2H^5Az^5O^2.$$

Oxyguanidine.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \ . \ . \ C^2H^5Az^3O^2 \\ \text{Atom.} \ . \ . \ CH^5Az^3O. \end{array} \right.$$

On l'obtient en chauffant au bain-marie une solution alcoolique de cyana-

mide avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, jusqu'à disparition des deux substances :

$$C^2H^2Az^2 + AzH^3O^2 = C^2H^5Az^3O^2.$$

A l'évaporation dans l'air sec, le liquide abandonne du chlorhydrate d'oxyguanidine, mélangé à du sel ammoniac. Pour opérer la séparation, on dissout le tout dans l'alcool et on ajoute du chlorure de platine ; il se sépare d'abord du chlorhydrate d'ammoniaque, puis des cristaux rouge-rubis, ayant pour formule

$$C^2H^5Az^3O^2.HCl,PtCl^2.$$

Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Il se décompose vers 150° et se détruit partiellement à l'air humide, avec dégagement de vapeurs nitreuses. En précipitant le platine par l'hydrogène sulfuré, on ne parvient pas à isoler le chlorhydrate d'oxyguanidine, le produit renfermant du chlorure d'ammonium, qu'on ne peut séparer. (Prétorius.)

Les essais tentés pour obtenir l'oxyguanidine au moyen du sulfate d'hydroxylamine et du cyanamide n'ont pas donné de résultats.

Méthylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^7Az^3 = C^2H^2(C^2H^5Az^3)$
Atom. . . $C^2H^7Az^3 = AzH(CH^3).C(AzH)(AzH^2)$

Syn. : *Méthyluramine — Carbométhyltriamine.*

La guanidine est le type d'une série de bases triammoniacales (*guanidines substituées*) qui se forment en remplaçant dans son équation génératrice :

D'une part, l'ammoniaque par un alcali ;

D'autre part, l'urée ordinaire par une urée composée.

Erlenmeyer ayant démontré que la guanidine s'obtient synthétiquement au moyen du cyanamide et du chlorure d'ammonium, on a préparé les guanidines substituées en remplaçant le chlorhydrate d'ammoniaque par les chlorures d'ammoniums substitués ; c'est ainsi que le chlorhydrate de méthylamine donne la méthylguanidine ; que le chlorhydrate d'aniline fournit la phénylguanidine, etc.

La méthylguanidine a été découverte par Dessaignes en chauffant une solution aqueuse de créatine ou de créatinine avec de l'oxyde mercurique, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique : l'oxyde de mercure est réduit et on obtient des cristaux d'oxalate de méthyluramine :

$$2C^8H^9Az^3O^4 + 5O^2 = 2C^2O^4 + H^2O^2 + C^4H^2O^8.2C^4H^7Az^3$$
$$2C^8H^7Az^3O^2 + 5O^2 = 2C^2O^4 + C^4H^2O^8.2C^4H^7Az^3.$$

On purifie l'oxalate par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Pour isoler la base, on chauffe le sel avec un lait de chaux, en léger excès, on filtre et on évapore dans le vide.

On peut oxyder les bases avec un mélange de peroxyde de plomb et d'acide sulfurique; mais cette méthode est moins avantageuse. Neubauer recommande l'emploi du permanganate de potassium.

Erlenmeyer chauffe à 60-70° une solution équimoléculaire et alcoolique de cyanamide et de chlorhydrate de méthylamine. On arrive au même résultat en faisant réagir le sel ammoniac sur le méthylcyanamide. (Tawildarow.)

La méthylguanidine de synthèse ne diffère pas de celle qui dérive de la créatinine; seulement, le chloroplatinate fourni par cette dernière cristallise en rhomboèdres, d'après Sénarmont, tandis que celui de synthèse a été obtenu en prismes appartenant au système clinorhombique. (Erlenmeyer.)

La méthylguanidine est sous forme d'une masse blanche, cristalline, très déliquescente; sa saveur est caustique, ammoniacale. Chauffée sur une lame de platine, elle disparaît lentement, en développant une forte odeur de créatine brûlée.

Elle renferme les éléments de l'urée et de la méthylamine, moins une molécule d'eau. Hofmann la considère comme une triamine, la carbométhyltriamine, et lui donne pour formule atomique

$$Az^3 \left\{ \begin{array}{l} C \\ CH^3 \\ H^4 \end{array} \right. .$$

Elle déplace à froid l'ammoniaque des sels ammoniacaux; elle donne avec les chlorures de calcium et de baryum des précipités blancs, volumineux, solubles dans beaucoup d'eau et dans l'acide acétique étendu. Avec le sulfate d'aluminium et le perchlorure de fer, elle forme des précipités solubles dans un excès de réactif. Elle précipite également les sels de plomb, de cuivre, de mercure. Elle précipite en jaune le nitrate d'argent; elle dissout l'oxyde et le chlorure d'argent.

Chauffée avec de la potasse, elle se décompose en dégageant de l'ammoniaque et de la méthylamine. L'eau de baryte se comporte d'une manière analogue.

Elle forme avec les acides des combinaisons cristallisables, à réaction faiblement alcaline.

Le *chlorhydrate*, le *nitrate* et le *sulfate* se préparent facilement par double décomposition, au moyen de l'oxalate et des sels correspondants de calcium.

L'*oxalate*, obtenu comme il a été dit plus haut, retient deux molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100°. Il est très soluble dans l'eau, doué d'une saveur désagréable; il bleuit légèrement le papier rouge de tournesol. Chauffé sur une lame de platine, il dégage la même odeur que la créatine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^4H^7Az^3.HCl.PtCl^2,$$

est en cristaux monocliniques. (Haushoffer). 100 p. d'eau à 18-19° en dissolvent 14.3 p. (Tatarinow.)

Le *chloraurate*

$$C^4H^7Az^3HCl.Au^2Cl^3,$$

est en cristaux rhombiques (Haushoffer), solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool et dans l'eau. (Tatarinow[1].)

Diméthylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^9Az^3 = C^2H^2[C^2H^2(C^2H^5Az^3)]$.
Atom. . . $C^3H^9Az^3 = Az(CH^3)^2.C(AzH)(AzH^2)$

Obtenue par Tatarinow en chauffant à 105-110° un mélange de cyanamide et de chlorhydrate de diméthylamine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^6H^9Az^3.HCl.PtCl^2$$

est un sel très soluble dans l'eau.

Récemment, Erlenmeyer a préparé une *diméthylguanidine non symétrique* par l'action du chlorure de diméthylammonium sur le cyanamide :

$$(C^2H^2)^2AzH^4.Cl + C^2H^2Az^2 = C^6H^9Az^3.HCl;$$

et une *guanidine symétrique* par l'action de la méthylamine sur l'iodure de cyanogène :

$$C^2AzI + 2C^2H^5Az = C^6H^9Az^3.HI.$$

Le *chlorhydrate* de la première base cristallise dans le système orthorhombique. Celui de la seconde est très hygroscopique, et ses cristaux se liquéfient rapidement.

Les *chloroplatinates* des deux bases cristallisent dans le système triclinique, mais diffèrent par leurs propriétés optiques, leurs clivages et leurs angles.

Diéthylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{13}Az^3 = (C^4H^4)^2.C^2H^5Az^3$.
Atom. . . $C^5H^{13}Az^3$.

Dérivé obtenu par Erlenmeyer en faisant réagir le chlorure de diéthylammonium sur le cyanamide :

$$(C^4H^4)^2AzH^4Cl + C^2H^2Az^2 = C^{10}H^{13}Az^3HCl.$$

Le *chlorhydrate* est inaltérable à l'air et se présente sous forme de cristaux qui appartiennent au système clinorhombique.

1. *Jahresbericht der Ch.* 1873, 351, 401, et 1879, 333.

Le *chloroplatinate* cristallise dans le même système.
La *diéthylguanidine symétrique* n'a pas encore été préparée.

Triéthylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{17}Az^3 = (C^4H^4)^3.C^2H^5Az^3$
Atom. . . $C^7H^{17}Az^3 = AzH(C^2H^5).C(Az.C^2H^5)(AzH.C^2H^5)$ }

Ce dérivé a été obtenu par Hofmann en faisant bouillir avec de l'oxyde de mercure une solution alcoolique d'éthylamine et de diéthylthiocarbamide :

$$C^2S^2(Az.C^4H^5.H)^2. + AzH^2.C^4H^5 + 2HgO = C^2H^2(C^4H^5)^3Az^3 + 2HgS + H^2O^2.$$

Elle prend également naissance, ou un isomère, en faisant réagir la chloropicrine sur l'éthylamine. (Hofmann.)
C'est une base liquide, très caustique, qui attire l'acide carbonique de l'air.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{17}Az^3.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en lamelles solubles dans l'eau.
A la distillation, la triéthylguanidine se dédouble en diéthylurée et en éthylamine :

$$C^2H^2(C^4H^5)^3Az^3 + H^2O^2 = C^4H^7Az^2 + \left\{ \begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix} \right\} (C^2H^4Az^2O^2).$$

Taurocyamine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^9Az^3.S^2O^6$
Atom. . . $C^3H^9Az^3SO^3 = AzH : C(AzH^2).AzH.CH^2.CH^2.SO^3H.$ }

On l'obtient en chauffant parties égales de taurine et de cyanamide avec de l'eau, à 110°-120°. (Dittrich.)

$$C^2H^2Az^2 + C^4H^7AzS^2O^6 = C^6H^9Az^3.S^2O^6.$$

Elle est en petits prismes hexagonaux, fusibles à 224°-226°, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Méthyltaurocyamine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{11}Az^3.S^2O^6 + H^2O^2$
Atom. . . $C^4H^{11}Az^3.SO^3 + H^2O$

On sait que Kolbe a obtenu synthétiquement la taurine en attaquant par l'ammoniaque le chloréthylsulfate d'argent. En substituant la méthylamine à l'ammoniaque, il se forme de la méthyltaurine.

Ce dérivé méthylé s'unit aisément au cyanamide, car il suffit d'abandonner à elles-mêmes les solutions aqueuses de ces deux substances. Au bout d'une dizaine de jours, il se dépose des cristaux de méthyltaurocyamine, qu'on purifie en les traitant par l'alcool bouillant, dans lequel ils sont insolubles, et en les faisant ensuite cristalliser dans l'eau bouillante. On en obtient environ le poids de la méthylamine employée.

La méthyltaurocyamine est une guanidine substituée qui se présente sous forme de grands cristaux clinorhombiques, possédant un éclat vitreux et retenant une molécule d'eau, qui se dégage à 110°. Elle est assez soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffée vers 280°, elle brunit, sans entrer en fusion.

Elle ne s'unit ni aux acides, ni au chlorure platinique. Sa solution chlorhydrique fournit avec l'alcool un précipité cristallin, qui ne retient pas d'acide chlorhydrique, peut-être une méthyltaurocyamidine.

Cyanomélamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{15}Az^{15}O^2$
Atom. . . $C^7H^{15}Az^{15}O$

Byk a essayé de préparer un cyanure de guanidine en attaquant le sulfocyanate de guanidine par un oxyde métallique, susceptible d'opérer la désulfuration conformément à l'équation suivante :

$$C^2H^5Az^3(C^2AzHS^2) + 2PbO = 2PbS + H^2O^2 + C^2H^4(C^2Az)Az^3.$$

Lorsqu'on ajoute à du sulfocyanate de guanidine en fusion la quantité d'oxyde de plomb, ou mieux du plomb métallique pulvérulent, pour fixer le soufre, en ayant soin de bien remuer le mélange, on observe un fort dégagement d'ammoniaque. Lorsque la température atteint 180°, on arrête l'opération, on laisse refroidir, on pulvérise la masse noire et on l'épuise par l'eau chaude. Par concentration, la solution laisse déposer du sulfocyanate de plomb; on évapore à sec et on lave le résidu à l'alcool pour enlever le sulfocyanate de

guanidine non altéré. La matière qui reste est purifiée par cristallisation dans l'eau.

Cette matière, que Byk appelle cyanomélamidine, cristallise en petites aiguilles solubles dans l'eau, surtout à chaud, peu solubles dans l'alcool. Chauffée vers 250°, elle peut être sublimée, sans entrer en fusion.

Sa solution aqueuse, traitée par le permanganate de potassium, fournit de la mélamine $C^6H^6Az^6$; additionnée d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, elle donne, même au bain-marie, du chorhydrate ou du sulfate de mélamine.

La cyanomélamidine est convertie par de l'acide nitrique en nitrate de mélamine et en ammoniaque ; en même temps, il se dégage de l'acide cyanhydrique.

Traitée par une solution d'azotate d'argent, elle donne un précipité qui répond à la formule

$$C^6H^5Az^5O^2.AgHO^2,$$

tandis qu'il reste en solution de l'azotate d'amméline, qui se dépose par concentration.

La cyanomélamidine paraît résulter de la décomposition d'un cyanhydrate de guanidine existant primitivement dans la liqueur :

$$1° \quad 6\,(C^2H^5Az^3.C^2AzHS^2) + 4P6^2 + 2P6O = 8P6S + 2P6(C^2AzS^2) + 2C^2H^5Az^3 + H^2O^2 + 4(C^2H^5Az^3.C^2AzH).$$

$$2° \quad 4(C^2H^5Az^3.C^2AzH) + 2C^2H^5Az^3 + H^2O^2 = 3C^2AzH + 6AzH^3 + C^{14}H^{15}Az^{13}O^2.$$

Elle renferme les éléments de l'eau, de l'acide cyanhydrique et de la mélamine :

$$C^{14}H^{15}Az^{13}O^2 = 2C^6H^6Az^6 + C^2AzH + H^2O^2.$$

GLYCOCYAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^6H^7Az^3O^4 = C^2H^2Az^2(C^4H^5AzO^4)$.
Atom. . . $C^3H^7Az^3O^2 = AzN:C(AzH^2).AzH.CH^2.CO^2H$.

On l'obtient synthétiquement en mélangeant des solutions aqueuses de cyanamide et de glycocolle, en présence d'un peu d'ammoniaque. Au bout de quelques jours, elle se dépose sous forme de cristaux incolores :

$$C^2H^2Az^2 + C^4H^5AzO^4 = C^6H^7Az^3O^4.$$

D'après Nencki et Siéber, lorsqu'on dissout dans un peu d'eau chaude 15 p. de glycocolle et 18 p. de carbonate de guanidine, la solution laisse déposer, par concentration, de grandes tables rhombiques transparentes, résultant de la combinaison de deux corps réagissants, ayant pour formule

$$C^4H^5AzO^4.C^2(C^2H^6Az^3)O^6 + H^2O^2.$$

Cette combinaison entre en fusion vers 100°, en perdant son eau de cristalli-

sation. L'acide azotique en précipite de l'azotate de guanidine ; le carbonate de cuivre donne du glycocolle cuivrique et du carbonate de guanidine.

Lorsqu'on évapore vivement au bain de sable le mélange de glycocolle et de carbonate de guanidine, il s'établit une vive réaction, accompagnée d'un abondant dégagement d'ammoniaque et d'acide carbonique, et la température s'élève vers 140°. En arrêtant le feu et en reprenant la masse refroidie par de l'eau, il reste une poudre peu soluble. Le liquide aqueux étant évaporé, il s'établit de nouveau une vive réaction, et on obtient une nouvelle quantité du corps peu soluble, en reprenant la masse par l'eau ; cette poudre, purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante, constitue la glycocyamine de Strecker :

$$2C^4H^5AzO^4 + C^2(C^2H^6Az^3)O^6 = C^2(AzH^4)^2O^6 + 2C^6H^7Az^3O^4.$$

Dans cette réaction, le carbonate de guanidine se décompose en carbonate d'ammonium et et en cyanamide, dernier corps qui, en réagissant ensuite sur le glycocolle, engendre la glycocyamine, d'après la réaction découverte par Strecker.

La glycocyamine est assez soluble dans l'eau chaude ; elle se dissout dans 126 p. d'eau froide (Strecker), et dans 227 p., d'après Nencki et Siéber, à la température de 14°,5. Elle est insoluble dans l'alcool, mais facilement soluble dans les acides.

Elle renferme un équivalent d'hydrogène remplaçable par les métaux. Avec l'acétate de cuivre, elle donne un précipité bleu clair; elle forme aussi des précipités avec d'autres sels métalliques, notamment avec ceux de mercure.

Le *chlorhydrate*,

$$C^6H^7Az^3O^4.HCl,$$

cristallise en prismes rhomboïdaux.

Additionné de chlorure platinique, il fournit un beau sel double,

$$C^6H^7Az^3O^4.HCl.PtCl^2 + 3Aq,$$

qui perd son eau de cristallisation à 100°.

Glycocyamidine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^5Az^3O^2$
{ Atom. . . $C^3H^5Az^3O = AzH : C \begin{cases} AzH - O. \\ AzH.CH^2.CO. \end{cases}$

Lorsqu'on chauffe la glycocyamine dans un courant de gaz chlorhydrique sec, la combinaison est intégrale. A 160°, le sel fond et se convertit en une nouvelle base, qui ne diffère de son générateur que par une molécule d'eau : c'est le chlorhydrate d'une nouvelle base, la glycocyamidine. On l'isole en faisant bouillir son chlorhydrate, dissous dans l'eau, avec de l'hydrate d'oxyde de plomb.

La glycocyamidine présente avec la glycocyamine la même relation que celle qui existe entre la créatinine et la créatine.

Elle se présente sous forme de petites paillettes incolores, très alcalines, très solubles dans l'eau. Elle fournit, avec le chlorure de zinc, une combinaison peu soluble, cristallisant en petites aiguilles.

Le *chlorhydrate*,

$$C^6H^5Az^3O^2.HCl,$$

est très soluble dans l'eau. Additionné de chlorure platinique, il donne un sel double, cristallisable en aiguilles, ayant pour formule

$$C^6H^5Az^3O^2.HCl.PtCl^2 + H^2O^2.$$

Même à 100° ce sel ne perd pas son eau de cristallisation.

CRÉATINES.

On a donné le nom générique de *créatines* aux combinaisons qui résultent de l'union du cyanamide avec les acides amidés et dont le type le plus anciennement connu est la créatine de Chevreul.

On les prépare à l'aide du procédé de Strecker : on dissout les deux corps dans un peu d'eau, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque et on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours.

En perdant de l'eau, les créatines se transforment en *créatinines*.

Les créatines actuellement connues sont :

1° La *glycocyamine* ou guanidine glycolique, dérivée du glycocolle;

2° La *créatine ordinaire*, qui dérive du méthylglycocolle ;

3° L'*alacréatine*, dérivée de l'alanine ;

4° L'*homocréatine*, dérivée de la méthylalanine ;

5° L'*acide β-guanidoamidopropionique*, obtenu par Mulder au moyen de l'isoalanine, isomère par conséquent avec l'alacréatine ;

6° Les benzocréatines, qui appartiennent à la série aromatique.

Dans la théorie atomique, on admet que les créatines sont des guanidines substituées représentant des dérivés uréiques, dans lesquels l'oxygène du carbonyle (CO) est remplacé par le groupement diatomique AzH.

CRÉATINE.

Form. { Équiv. . . $C^8H^9Az^3O^4 + H^2O^2 = C^2H^2Az^2[C^4H^4(C^2H^3)AzO^4] + H^2O^2$
Atom . . . $C^4H^9Az^3O^2 + H^2O = AzH{:}C(AzH^2).Az(CH^3).CH^2.CO^2H + H^2O$

Syn. : *Méthylglycocyamine. — Méthylguanidine acétique.*

La créatine (κρεας, chair) a été découverte en 1835 par Chevreul, qui l'obtint en épuisant par l'alcool le résidu de l'évaporation dans le vide du bouillon de

viande. Elle fut retirée ensuite de la viande musculaire par Liebig, qui détermina sa composition et fit connaître ses principales propriétés.

Elle existe dans la chair des quadrupèdes, des oiseaux, des amphibies et des poissons. (Liebig.) Elle est très répandue dans tout l'organisme, car on l'a rencontrée dans le sang de bœuf (Marcet et Verdeil), dans l'urine (Pettenkofer), dans la chair de la baleine (Price), dans le cerveau de l'homme (Muller), dans les muscles des Crustacés (Frémy, Valenciennes), dans l'alligator. (Schlomberger.)

Pour extraire la créatine, Stædeler mêle la viande hachée menu avec du verre pilé et fait digérer le mélange avec deux fois son poids d'alcool ordinaire. On exprime fortement, on chasse l'alcool, et on précipite par l'acétate de plomb. On filtre, on élimine l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et on évapore en consistance sirupeuse. La créatine, qui se dépose par le refroidissement, est purifiée par cristallisation.

Neubauer a modifié ce procédé ainsi qu'il suit : 250 grammes de viande fraîche incisée sont additionnés de leur poids d'eau et le tout est chauffé vers 60° pendant 12 à 15 minutes, jusqu'à ce que l'albumine commence à se coaguler; on exprime, on épuise le résidu par 60 à 80 centimètres cubes d'eau, puis on réunit les liqueurs et on porte la température à l'ébullition pour coaguler entièrement l'albumine. La liqueur est filtrée, précipitée par l'acétate de plomb, traitée par l'hydrogène sulfuré, et finalement, concentrée jusqu'en consistance sirupeuse. Il se dépose de la créatine incolore. Ce qui reste dans les eaux mères est précipité par de l'alcool fort. On lave les cristaux à l'alcool concentré et on les sèche à 100°.

Liebig et Grégory ont trouvé les proportions suivantes de créatine dans la chair musculaire des animaux suivants :

Pour 1000 p.

	Liebig.	Grégory.
Poulet	3.2	3.21 ; 2.9
Cheval	0.72	»
Bœuf	0.697	»
Cœur de bœuf		1.375 ; 1.418
Morue		0.935
Raie		0.607
Pigeon		0.825.

Pour 1000 p., Neubauer a donné les chiffres suivants :

	Bœuf.	Porc.	Veau.	Mouton.
Créatine à 100°	1.5; 2.04	1.17; 1.84	1.62	1.57; 1.76
Créatine cristallisée.	1.7; 2.32	1.33; 2.09	1.82	1.79; 1.89.

La créatine a été obtenue synthétiquement par Strecker en abondonnant au repos, pendant quelques jours, un soluté aqueux de cyanamide et de sarcosine (méthylglycocolle), additionné de quelques gouttes d'ammoniaque :

$$C^2H^2Az^2 + C^4H^4(C^2H^5)AzO^4 = C^8H^9Az^3O^4$$

Volhard conseille de chauffer à 100°, pendant quelques heures, une solution

alcoolique de sarcosine et de cyanamide récemment préparé. Lorsqu'on opère sur des solutions aqueuses, il se forme toujours un peu de créatinine et des flocons jaunes insolubles dans l'eau.

La créatine se présente sous forme de cristaux incolores, transparents, très brillants, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique. A 100°, elle perd son eau de cristallisation et devient opaque; au-dessus de cette température, elle fond sans se colorer, puis se décompose, en dégageant plusieurs produits, notamment de l'ammoniaque et des vapeurs jaunes, qui se condensent partiellement en cristaux. (Chevreul.) Elle est neutre aux réactifs colorés.

Elle est soluble dans 74,4 p. d'eau à 18°, très soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles brillantes; dans une dissolution étendue, elle se dépose lentement en cristaux plus volumineux. Elle est soluble dans 9410 p. d'alcool absolu, et d'autant plus soluble dans l'alcool que celui-ci est plus aqueux; elle est insoluble dans l'éther.

Sa dissolution aqueuse et fraîche possède une saveur légèrement amère, qui persiste dans le gosier; pour peu qu'elle contienne quelques matières organiques, elle acquiert une odeur repoussante et se couvre de moisissures. (Chevreul.)

Bouillie avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en urée et en sarcosine. (Liebig.)

$$C^8H^9Az^3O^4 + H^2O^2 = C^2H^4Az^2O^2 + C^6H^7AzO^4.$$

Dans cette réaction il se forme en outre de la méthylhydantoïne, $C^8H^6Az^2O^4$, qui prend naissance dans l'action de l'eau de baryte sur la créatinine. (Neubauer.)

Avec la chaux sodée, la créatine dégage à chaud de la méthylamine et de l'ammoniaque.

Par une ébullition prolongée avec l'eau pure, elle finit par se transformer partiellement en créatinine. (Nawrocki et Neubauer.) Mais cette transformation se fait beaucoup plus facilement sous l'influence des acides minéraux ou même avec une solution de chlorure de zinc :

$$C^8H^9Az^3O^4 = H^2O^2 + C^8H^7Az^3O^2.$$

Chauffée avec de l'acide azotique, la créatine donne de l'ammoniaque et de la méthylamine. Avec l'oxyde mercurique, ou un mélange d'oxyde puce de plomb et d'acide sulfurique, on obtient de la méthyluramine (Dessaignes). L'hypobromite de sodium la décompose en dégageant tout l'azote à l'état libre. (Magnier de la Source.)

Lorsqu'on ajoute une solution de créatine, saturée à 50°, dans une solution concentrée et neutre de chlorure de cadmium, il se dépose d'abord de la créatine; puis, à l'évaporation, on recueille de grands cristaux, inaltérables à l'air, ayant pour formule

$$C^8H^9Az^3O^4.2CdCl^2 + 2H^2O^2.$$

Avec le chlorure de zinc, on obtient un composé analogue,

$$C^8H^9Az^3O^4.2ZnCl,$$

en plus petits cristaux, que l'eau chaude dissocie aisément.

L'azotate d'argent, ammoniacal ou non, est sans action sur une solution de créatine ; mais si cette dernière reste en excès et qu'on y ajoute successivement du nitrate d'argent et un peu de potasse, on obtient un précipité blanc, qui se redissout dans un excès de potasse. Au bout de peu de temps, le liquide se prend en une masse gélatineuse, cohérente, transparente, qui se réduit lentement à froid et rapidement à chaud. Il se forme sans doute, dans ce cas, une combinaison d'oxyde d'argent et de créatine. (Engel.) En remplaçant le nitrate d'argent par le sublimé, et en opérant comme précédemment, il se forme par l'agitation un précipité blanc, cristallin, qui résulte de l'union de la créatine avec l'oxyde mercurique.

La créatine se combine aux acides, à la manière des bases faibles.

Le *chlorhydrate*,

$$C^8H^9Az^3O^4.HCl,$$

est en beaux prismes solubles dans l'eau, non déliquescents. On l'obtient en saturant exactement la créatine par de l'acide chlorhydrique titré, et en évaporant le mélange à 30°, ou mieux dans le vide.

Le *sulfate*,

$$(C^8H^9Az^3O^4)^2.S^2H^2O^8,$$

est également cristallisé et se prépare de la même manière.

L'*azotate*,

$$C^8H^9Az^3O^4.AzHO^6,$$

se prépare en dissolvant 1,57 de créatine cristallisée dans de l'acide azotique titré, renfermant 0,447 d'acide réel. En évaporant le liquide vers 30°, il se dépose par le refroidissement sous forme de prismes courts et brillants. Il prend également naissance lorsqu'on fait passer un courant rapide de gaz azoteux dans de l'eau tenant de la créatine en suspension.

CRÉATININE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv. . . } & C^8H^7Az^3O^2.\\ \text{Atom . . . } & C^4H^7Az^3O = AzH{:}C\begin{cases}AzH - CO\\ Az(CH^3).CH^2.\end{cases}\end{cases}$$

La créatinine a été découverte par Liebig, en 1848, en soumettant la créatine à l'action des acides minéraux. On a constaté sa présence dans l'urine de l'homme (Pettenkofer), dans celle du chien (Liebig, Voit), dans les muscles des Crustacés (Frémy et Valenciennes). Le bouillon de viande en contient ordinairement de petites quantités.

La créatinine s'obtient en faisant évaporer de la créatine avec de l'acide

chlorhydrique concentré; on chauffe le liquide au bain-marie, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique libre soit dégagé. On peut aussi verser sur une partie de créatine 100 p. d'acide sulfurique étendu, contenant 27 pour 100 d'acide monohydraté; en évaporant à sec, avec précaution, il reste du sulfate de créatinine. L'un ou l'autre de ces deux sels permet de préparer la base libre.

On décompose à l'ébullition une dissolution aqueuse du sulfate, par du carbonate de baryum pur, jusqu'à ce que la réaction soit devenue alcaline.

Pour le chlorhydrate, on fait bouillir sa solution avec de l'hydrate de plomb, récemment préparé et bien lavé, jusqu'à ce que la liqueur soit neutre ou même légèrement alcaline. Si maintenant on ajoute le triple de la quantité d'hydrate mis en premier lieu et qu'on maintienne le liquide en ébullition pendant quelque temps, la masse jaunit et devient pâteuse; arrivé à ce point, la décomposition est complète. On filtre, on lave le résidu et on décolore au moyen du charbon animal. La dissolution est alors complètement exempte de chlore et renferme de la créatine pure, qui cristallise par concentration au bain-marie. Cette méthode de préparation repose sur la transformation du chlorure de plomb en oxychlorure, corps aussi insoluble que le chlorure d'argent. (Liebig.)

Neubauer a donné le procédé suivant pour doser la créatinine dans l'urine: 300 centimètres cubes de ce liquide sont additionnés d'un lait de chaux, jusqu'à réaction alcaline, puis de chlorure de calcium, tant qu'il se forme un précipité. Après un repos suffisant, on filtre, on évapore au bain-marie presque à siccité, et l'on ajoute au résidu encore chaud 35 à 40 centimètres cubes d'alcool à 95°. Après une digestion de 4 à 5 heures, à froid, on filtre et on lave le résidu avec un peu d'alcool, on réduit le liquide total à 40 centimètres cubes environ, et, après refroidissement, on y verse 0,5 d'une solution alcoolique de chlorure de zinc, d'une densité de 1,2. On agite vivement, puis on abandonne le tout dans un lieu frais. Après 3 ou 4 jours, on recueille les cristaux qui se sont déposés, on les lave à l'alcool et on dessèche à 100°. Un homme sain, d'un poids moyen, élimine environ un gramme de créatinine en 24 heures. (Neubauer.)

La créatinine cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique (H. Kopp); 1 p. se dissout dans 11,5 p. d'eau à 16°; elle est très soluble dans l'eau bouillante; l'alcool absolu n'en perd guère que la centième partie de son poids à 16°

La créatinine est une base énergique dont la solution aqueuse bleuit le tournesol et possède une saveur caustique rappelant celle de l'ammoniaque; elle déplace cette dernière de ses combinaisons et donne avec les sels de cuivre des composés bleus cristallisables.

Une dissolution de créatinine, additionnée d'une solution moyennement concentrée de nitrate d'argent, laisse déposer de petites aiguilles blanches, stables, assez solubles dans l'eau, constituant une combinaison basique de créatinine et d'azotate d'argent.

Avec le sublimé, le précipité est d'abord blanc, caséeux; mais il ne tarde pas à se transformer en une masse cristalline, formée de fines aiguilles transparentes.

Le protochlorure d'étain fournit immédiatement un précipité grenu, cristallin, ayant la forme de grains arrondis, qui ne sont autre chose que des groupes concentriques de petites aiguilles microscopiques.

Le chlorure platinique ne précipite pas le chlorhydrate de créatinine, en dissolution étendue. A l'évaporation, il se dépose des cristaux jaunes, transparents, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Ce sel double prend encore naissance lorsqu'on évapore une dissolution de créatine, additionnée d'acide chlorhydrique et de bichlorure de platine.

Une solution aqueuse de créatinine, saturée par du carbonate de sodium, puis additionnée de tartrate sodico-potassique et d'une petite quantité de sulfate de cuivre, laisse déposer au bout de quelque temps une poudre blanche, qui se forme plus rapidement en chauffant vers 60° et en laissant refroidir. Cette poudre est formée de petits grains agglutinés, microscopiques. La réaction est tellement sensible qu'elle accuse jusqu'à $\frac{1}{10\,000}$ de créatinine dans une solution. (Maschke.)

Le précipité blanc constitue une combinaison d'oxyde cuivreux et de créatinine; le sel cuivrique est donc réduit aux dépens d'une partie de la créatinine; aussi, peut-on donner plus de sensibilité à la réaction en ajoutant au liquide un peu de glucose. L'acide chlorhydrique dédouble cette combinaison en chlorure cuivreux et en chlorhydrate de créatinine.

Lorsqu'on ajoute à une solution de créatinine quelques gouttes de nitroprussiate de sodium, puis une solution étendue de soude caustique, il se développe une coloration rubis, très sensible, mais qui disparaît en peu de temps. Cette réaction est applicable à la recherche de la créatinine dans l'urine. (Weyl.)

D'après Salkowski, la solution passe rapidement au jaune; acidifiée par l'acide acétique et chauffée, elle devient verte, puis bleue.

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, vers 100°, de la créatinine avec une fois et demie son poids de baryte et une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le tout, la liqueur filtrée et privée de baryte laisse déposer par concentration des cristaux fusibles à 145°, sublimables, constituant la *méthylhydantoïne* :

$$C^8H^7Az^3O^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^6Az^2O^4.$$

D'après cela, l'homologue inférieur de la créatinine, la glycocyamidine, traitée de la même manière, devra fournir l'hydantoïne. (Neubauer.)

Les sels de créatinine ont été étudiés par Liebig, Heintz et Neubauer. Le chlorhydrate de créatinine se sépare de l'alcool bouillant en prismes courts, transparents, incolores, très solubles dans l'eau.

A l'évaporation, il se dépose en larges tablettes transparentes, à réaction acide. En neutralisant par l'ammoniaque une dissolution alcoolique de ce sel, saturée à l'ébullition, il se dépose, par le refroidissement, de petits cristaux brillants de créatinine. (Liebig.)

Le *chlorure double de platine et de créatinine* s'obtient au moyen du sel précédent et du chlorure platinique. Il est en prismes d'un rouge aurore ; s'il se dépose rapidement, il cristallise en grains transparents, d'un rouge jaunâtre, assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool.

Le *chlorure de zinc et de créatinine*,

$$C^8H^7Az^3O^2.ZnCl,$$

est en prismes obliques, rhomboïdaux, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. 100 parties d'eau en dissolvent 3,6 à l'ébullition (Læbe). Il se forme aisément lorsqu'on mélange deux dissolutions alcooliques de chlorure de zinc et de créatinine (Heintz).

Dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique faible, il cristallise en partie par le refroidissement; la solution chlorhydrique, traitée par l'acétate de soude, fournit un nouveau sel qui est une combinaison de chlorure de zinc et de chlorhydrate de créatinine, ayant pour formule :

$$(C^8H^7Az^3O^2HCl).2ZnCl.$$

L'*iodhydrate de créatinine*,

$$C^8H^7Az^3O^2.HI,$$

est en gros cristaux incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il prend naissance, en même temps que l'iodure d'éthylcréatinine, dans l'action de l'iodure d'éthyle sur la créatine. (Neubauer.)

Le *chlorure de cadmium et de créatinine* est cristallisé, plus soluble dans l'eau que le sel zinzique correspondant.

Avec l'*azotate mercurique*, la créatinine donne un précipité dense, cristallin, peu soluble à froid, ayant pour formule :

$$C^4H^7Az^3O.AzO^6Hg.$$

Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit de beaux cristaux d'*azotate de créatinine.*

Avec l'*azotate d'argent,* la créatine fournit de petites aiguilles, groupées en mamelons, qui contiennent :

$$C^4H^7Az^3O^2.AzO^6Ag.$$

Dans certaines conditions, encore mal déterminées, la créatinine peut fixer les éléments de l'eau pour reproduire son générateur. Il se forme, par exemple, une quantité notable de créatine quand on décompose par le sulfhydrate d'ammonium ou l'hydrate de plomb la combinaison de chlorure de zinc et de créatinine. Il semble s'en former d'autant plus qu'on emploie des dissolutions plus étendues. (Heintz.)

Éthylcréatinine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \quad \ldots \quad C^{12}H^{11}Az^3O^2 = C^4H^4(C^8H^7Az^3O^2) \\ \text{Atom.} \quad \ldots \quad C^6H^{11}Az^3O = C^4H^6(C^2H^5)Az^3O. \end{cases}$$

Lorsqu'on chauffe en vase clos, vers 100°, pendant plusieurs heures, 4 gr. de créatinine pulvérisée avec 4 à 5^{cc} d'alcool absolu et un peu plus d'un équi-

valent d'iodure d'éthyle, le contenu des tubes se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline. Après purification dans l'alcool absolu, on obtient de longues aiguilles brillantes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. C'est l'iodure d'une nouvelle base très énergique, l'éthylcréatinine, qu'on met en liberté au moyen de l'oxyde d'argent, en évitant un excès de réactif.

L'éthylcréatinine constitue un oxyde hydraté, difficilement cristallisable, perdant son eau de cristallisation vers 100°, mais en éprouvant déjà un commencement de décomposition. Chauffée avec de l'iodure d'éthyle, elle donne de l'iodure d'éthylcréatinine et de l'alcool. C'est donc une base tertiaire.

Lorsqu'on sursature par l'acide chlorhydrique une solution aqueuse d'hydrate d'oxyde d'éthylcréatinine, et qu'on évapore au bain-marie, il reste un liquide sirupeux qui se concrète bientôt en cristaux. C'est du chlorure d'éthylcréatinine, correspondant à l'iodure. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. (Neubauer.)

Nitrosocréatinine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^8Az^4O^4[C^8H^6(AzO^2)Az^3O^2?]$
Atom. . . $C^4H^8Az^4O^2$ ou $C^4H^6Az^4O^2$.

En traitant par un courant d'acide azoteux une solution aqueuse de créatine, Dessaignes a signalé la formation d'une nouvelle base. Marcker lui a donné pour formule :

$$C^8H^8Az^4O^4.$$

Il a trouvé dans les eaux mères une autre base isomère, accompagnant celle de Dessaignes.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide azoteux dans une dissolution concentrée de créatinine, le mélange s'échauffe, il se dégage de l'azote et beaucoup d'acide carbonique.

Pendant le refroidissement, alors qu'il s'est développé une couleur brun foncé, il se dépose des cristaux d'azotate de la nouvelle base. On ajoute de l'ammoniaque pour précipiter le sel dissous et on purifie la base par dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation par l'ammoniaque.

Cette base α, qui est celle de Dessaignes, est sous forme d'une poudre d'un blanc éclatant, rude au toucher, peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Vue au microscope, elle est constituée par un assemblage d'aiguilles très déliées et agglomérées. Elle fond à 210° en un liquide incolore qui, par le refroidissement, se prend en une masse jaune, peu soluble. Cette fusion est accompagnée d'un dégagement gazeux.

Dissoute dans l'acide chlorhydrique, elle abandonne, par une évaporation lente, un chlorhydrate en prismes incolores et transparents, hydratés, très solubles dans l'eau bouillante, à peine solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

L'*azotate* est en grandes tables rhombiques, incolores, transparentes. Il est moins soluble dans l'eau que le chlorhydrate.

L'eau mère, dans laquelle la base produite a été précipitée, renferme de l'azotate d'ammoniaque et une autre base isomérique β. Pour isoler cette dernière, on évapore et on reprend le résidu par l'alcool bouillant. Pendant le refroidissement, la base cristallise avant le sel ammoniaque; on la purifie par une nouvelle cristallisation.

La base β est en cristaux groupés en sphères, solubles dans l'eau et dans l'alcool étendu, insolubles dans l'éther. Elle fond à 195° en un liquide brun, qui se charbonne vers 220°, avec un faible dégagement gazeux.

Le *chlorhydrate* est cristallin, très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool. Il est en feuilles cristallines, incolores, transparentes.

Le *chloroplatinate* se prépare au moyen de solutions concentrées de chlorhydrate et de chlorure platinique. En y ajoutant un peu d'alcool éthéré, le sel double se précipite lentemeut en petites tables jaunes.

Décomposées par l'acide chlorhydrique, les deux bases fournissent les mêmes produits : du sel ammoniaque, de l'acide oxalique et un acide cristallisé, que Strecker a caractérisé comme de l'acide méthylparabanique.

L'acide oxalique est sans doute un produit d'altération de l'acide parabanique :

$$C^8H^8Az^4O^4 + H^2O^2 = 2AzH^3 + C^8H^4Az^2O^6.$$

Quoi qu'il en soit, il reste encore quelques incertitudes sur les véritables formules des bases α et β ; car, si on les considère comme des dérivés nitrosés, elles doivent répondre à la formule $C^8H^6Az^4O^4$.

ALACRÉATINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^9Az^3O^4$.
{ Atom. . . $C^4H^9Az^3O^2 = AzH : C(AzH^2)AzH.CH(CH^3).CO^2H$.

Syn. : *Isocréatinine. — α-Guanidine propionique.*

Strecker a vu que l'alanine s'unit au cyanamide, mais il n'a pas étudié le produit de la réaction, qui doit être isomérique avec la créatine. Une solution aqueuse de ces deux corps, additionnée d'un peu d'ammoniaque, laisse lentement déposer des cristaux. Ceux qui se déposent en premier lieu sont surtout formés de dicyanodiamide, mélangés à de petits prismes qui finissent par dominer; ces derniers, purifiés par cristallisation dans l'eau, constituent l'*alacréatine* de Baumann et l'*isocréatine* de Salkowski.

L'alacréatine est en cristaux anhydres, prismatiques, incolores, solubles dans 12 p. d'eau à 15°, peu solubles dans l'alcool, même bouillant (Baumann). Sa solution ne se colore pas à l'ébullition avec l'oxyde de cuivre, lorsqu'elle est exempte d'alanine (Salkowski).

L'eau de baryte, à l'ébullition, la dédouble en urée et en alanine. L'oxyde de mercure la réduit et donne de la guanidine.

Alacréatinine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^7Az^3O^2 + H^2O^2$.
Atom . . . $C^4H^7Az^3O + H^2O$.

L'alacréatine fond vers 180°, perd une molécule d'eau et donne naissance à une nouvelle base, l'alacréatinine, qu'on obtient plus facilement en faisant bouillir l'alacréatine avec de l'acide sulfurique étendu.

L'alacréatinine cristallise en longues aiguilles; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau que son générateur, assez soluble dans l'alcool, qui l'abandonne en petits cristaux rhomboédriques anhydres ; ceux-ci, à l'air humide, se transforment lentement en aiguilles, en fixant de l'eau de cristallisation.

Elle est basique et forme des sels cristallisables avec les acides. Elle se combine aussi à certains sels métalliques.

Sa combinaison avec le chlorure de zinc est cristalline, beaucoup plus soluble que la combinaison correspondante formée par la créatinine. Elle s'unit aux chlorures de cadmium, d'or, de platine. Comme la créatinine, elle précipite les sels d'argent et de mercure, etc.

β-*Guanidine propionique.*

Formules { Équiv. . . $C^8H^9Az^3O^4$.
Atom . . . $C^4H^9Az^3O^2 = AzH : C(AzH^2).AzH.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Isomère obtenu par Mulder en faisant réagir le cyanamide sur l'acide β amido-propionique, en présence d'un peu d'ammoniaque. Elle cristallise en cristaux qui fondent un peu au-dessus de 200°, pour engendrer de la guanidine et peut-être de l'acide propionique.

Le *chlorhydrate*,

$$C^8H^9Az^3O^4.HCl,$$

est en aiguilles très hygroscopiques, qui se décomposent déjà au-dessous de 140°.

Homocréatine.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{11}Az^3O^4$.
Atom. . . $C^5H^{11}Az^3O^2 = AzH : C(CH^2).Az(CH^3).CH(CH^3).CO^2H$.

Lorsqu'on chauffe des solutions alcooliques de cyanamide et de méthylalanine, il n'y a pas combinaison, même après une ébullition prolongée; les

solutions aqueuses, à l'ébullition, en présence d'un peu d'ammoniaque, réagissent bien, mais la plus grande partie du cyanamide se transforme en dicyanodiamide.

On obtient un meilleur résultat en mélangeant, à équivalents égaux, des dissolutions aqueuses et concentrées, le tout additionné de quelques gouttes d'ammoniaque. Au bout de quelques jours, on lave les cristaux à l'éther, puis à l'alcool, et on les fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau ammoniacale. C'est l'homocréatine de Lindenberg :

$$C^2H^2Az^2 + C^8H^9AzO^4 = C^{10}H^{11}Az^3O^4.$$

L'homocréatine est en cristaux incolores, clinorhombiques, ne retenant pas d'eau de cristallisation.

Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'alcool. Sa saveur est amère; sa réaction est alcaline. Lorsqu'on la chauffe, elle commence à s'altérer vers 150°.

Le *chlorhydrate d'homocréatinine*,

$$C^{10}H^9Az^3O^2.HCl,$$

s'obtient en faisant bouillir la base avec de l'acide chlorhydrique concentré. Par le refroidissement il se dépose en fines aiguilles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Ce chlorhydrate forme avec le chlorure platinique un sel double qui cristallise en octaèdres. Il s'unit aussi avec le chlorure de zinc.

Glycolylméthylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{11}Az^3O^4$.
{ Atom. . . $C^4H^{11}Az^3O^2$.

Ce dérivé a été obtenu par Huppert en chauffant à 120°, pendant 12 heures, une solution aqueuse de chloracétate de méthylguanidine. On traite le produit de la réaction par l'hydrate de plomb; le liquide filtré, privé de plomb par l'hydrogène sulfuré, abandonne par concentration des cristaux tabulaires, rhombiques, incolores, répondant à la formule $C^8H^{11}Az^3O^4$.

Bien que sans action sur le papier de tournesol, c'est une base soluble dans l'eau, donnant des sels avec les acides.

Le *chlorhydrate* est incristallisable.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^{11}Az^3O^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en prismes orangés.

L'azotate d'argent fournit une combinaison argentique, qui paraît répondre à la formule :

$$C^8H^{11}Az^5O^4.2AgO.$$

Lorsqu'on fait bouillir la base libre avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, on obtient à l'évaporation des cristaux volumineux d'une combinaison argentique plus soluble.

Par l'action de l'acide chlorhydrique sec, deux molécules de la base paraissent se souder, en perdant seulement une molécule d'eau.

Tauroglycocyamine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^9Az^3S^2O^6 + H^2O^2$.
{ Atom. . . $C^3H^9Az^3SO^3.H^2O = AzH:C(AzH^2).AzH.CH^2.CH^2.SO^3H + H^2O$.

Lorsqu'on abandonne pendant deux ou trois mois à lui-même un mélange de taurine et de cyanamide en excès, il se dépose à l'évaporation, d'abord des cristaux de dicyanamide, puis un corps blanc, insoluble dans l'alcool fort bouillant; ce dernier constitue la tauroglycocyamine. (Engel.) On l'obtient plus facilement en chauffant avec de l'eau à 100°, pendant cinq à six jours, les deux corps réagissants.

La tauroglycocyamine cristallise en lamelles fusibles à 260°; elle exige 25,6 p. d'eau pour se dissoudre, à la température de 21°; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les lessives alcalines la décomposent en acide carbonique, ammoniaque et taurine.

Elle est susceptible de se combiner aux oxydes métalliques, notamment à ceux d'argent et de mercure. Dissoute dans l'eau et additionnée d'un peu d'azotate d'argent, puis de potasse, elle donne un précipité blanc, à la manière de la créatine; ce précipité se réduit lentement à froid, immédiatement à chaud. (Engel.)

GUANAMINES.

$$C^{2n}H^{2n-1}Az^5.$$

En soumettant à la distillation l'acétate de guanidine, Neucki a obtenu une base nouvelle, la *guanamine*. Ayant reconnu que les acides gras fournissent des bases homologues de la guanamine, on a donné le nom de *guanamines* à tous ces dérivés. Le formiate de guanidine fournit la formoguanamine, l'acétate donne l'acétoguanamine, etc. En effet, lorsqu'on chauffe ces sels à 220°-230°, la décomposition a lieu d'après l'équation suivante :

$$3C^2H^5Az^3 + C^{2n}H^{2n}O^4 = C^2O^4 + 4AzH^3 + C^{2n}H^{2n}(C^4H^3Az^5),$$

ou encore :

$$3(C^2H^5Az^5.C^{2n}H^{2n}O^4 = C^{2n}H^{2n}(C^4H^3Az^5) + C^2O^4 + 2AzH^3 + 2(C^{2n}H^{2n}O^4AzH^3).$$

Les guanamines sont des bases cristallines, monoacides, peu solubles dans l'eau froide. Les alcalis les dédoublent en dégageant de l'ammoniaque ; il en est de même de l'acide sulfurique, vers 150°. Elles sont susceptibles de donner des dérivés de substitution avec les halogènes.

Weith les considère comme des amidines. C'est ainsi qu'il attribue à l'acétoguanamine et à ses dérivés, l'acétoguanide et l'acétoguanamide, les formules atomiques suivantes :

$$CH^3.C\begin{array}{l}\nearrow AzC. \begin{array}{l}\nearrow AzH\\ \searrow AzH\end{array}\\ \searrow Az.HC \leqslant AzH\end{array}\qquad CH^3.C\begin{array}{l}\nearrow Az.C \begin{array}{l}\nearrow AzH\\ \searrow AzH\end{array}\\ \searrow AzH.\ \ CO\end{array}\qquad CH^3.C\begin{array}{l}\nearrow Az.CO\\ \searrow AzH.CO\end{array}\rangle AzH$$

Acétoguanamine. Acétoguanide. Acétoguanamide.

Pour ces trois corps, Claus a proposé les schéma suivants :

$$CH^3.C\begin{array}{l}\nearrow Az.C\langle AzH^2\\ \qquad\qquad\ \rangle Az\\ \searrow Az:C\langle AzH^2\end{array}\qquad CH^3.C\begin{array}{l}\nearrow Az.C\langle OH\\ \qquad\qquad\ \rangle Az\\ \searrow Az:C\langle AzH^2\end{array}\qquad CH^3.C\begin{array}{l}\nearrow Az.C\langle OH\\ \qquad\qquad\ \rangle Az\\ \searrow Az:C\langle OH.\end{array}$$

Formoguanamine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^5Az^5$
Atom. . . $C^3H^5Az^5$.

Pour préparer cette base, on dissout le carbonate de guanidine dans l'acide formique, on évapore en consistance d'extrait et on distille au bain de sable ; la température s'élève peu à peu, jusqu'au voisinage de 200°, et on maintient cette température jusqu'à ce que le liquide se trouble et commence à déposer des cristaux. En traitant la masse refroidie par son volume d'eau chaude, on dissout le formiate non décomposé, tandis que la nouvelle base se sépare sous forme d'un précipité grenu. On la dissout dans l'eau chaude et on la transforme en oxalate, insoluble dans l'eau froide. Ce sel, décomposé par un alcali, fournit la base libre. 56 grammes de formiate de guanidine fournissent 9 grammes de produit, soit 50 pour 100 du rendement théorique.

La formoguanamine prend naissance d'après l'équation suivante :

$$3(C^2H^5Az^3C^2H^2O^4) = C^6H^5Az^5 + 4AzH^3 + 2H^2O^2 + 2C^2O^2 + C^2O^4.$$

Elle cristallise en aiguilles rhombiques, incolores, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. Les cristaux sont anhydres. Elle ne fond pas encore à 360° et peut être sublimée, mais en se décomposant partiellement.

Elle est faiblement alcaline et donne avec les acides des sels cristallisables, plus ou moins solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate de formoguanamine*,

$$C^6H^5Az^5.HCl,$$

cristallise en prismes rhombiques, anhydres, très solubles dans l'eau.

L'*azotate*,

$$C^6H^5Az^5.AzHO^6,$$

cristallise en aiguilles rhombiques ou en prismes. Il est moins soluble que le sel précédent.

Le *chloroplatinate*,

$$C^6H^5Az^5.HCl \cdot PtCl^2,$$

est en aiguilles rhombiques, réunies en mamelons.

L'*oxalate*,

$$C^6H^5Az^5.C^4H^2O^8,$$

est caractéristique : c'est un précipité cristallin, à peine soluble dans l'eau, même à chaud.

Acétoguanamine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^7Az^5 = C^2H^2(C^6H^5Az^5)$.
Atom. . . $C^4H^7Az^5$.

Syn : *Méthylène-guanamine*.

Chauffé au bain de sable, l'acétate de guanidine fond d'abord en un liquide jaunâtre, puis se décompose en abandonnant de l'eau, de l'acide acétique, et, finalement de l'ammoniaque. Lorsque la masse, en ébullition, atteint 228-230°, la température reste sensiblement constante et un thermomètre, plongé dans les vapeurs, marque 170°. Après le refroidissement, on épuise le résidu par l'eau bouillante : il reste une poudre amorphe, présentant de l'analogie avec l'ammèline, tandis que le soluté se prend en gelée par le refroidissement. Cette solution renferme, à l'état d'acétate, la nouvelle base, qu'on met en liberté par un alcali.

On peut remarquer que l'acétoguanamine représente quatre molécules d'acide cyanhydrique et une molécule d'ammoniaque :

$$4C^2AzH + AzH^3 = C^8H^7Az^5.$$

C'est une base faiblement alcaline, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Sa solution aqueuse l'abandonne en lamelles nacrées, ou même, si le refroidissement est lent, en aiguilles orthorhombiques, qui renferment de l'eau de cristallisation se dégageant déjà par la

dessiccation à l'air. Elle est inodore et sans saveur; elle fond quand on la chauffe vers 265°, puis se sublime en partie sans décomposition.

Elle n'est pas toxique : elle traverse l'économie et peut être retrouvée dans les urines.

Le *chlorhydrate d'acétoguanamine*,

$$C^8H^7Az^5.HCl + 2H^2O^2,$$

cristallise en prismes ou en tables clinorhombiques, très solubles dans l'eau chaude.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^7Az^5.HCl.PtCl^2,$$

est sous forme d'un précipité cristallin jaune, soluble dans l'eau.

L'*azotate*,

$$C^8H^7Az^5.AzHO^6,$$

se dépose de ses dissolutions, par le refroidissement, en prismes clinorhombiques volumineux, anhydres, très solubles.

Le *sulfate*,

$$(C^8H^7Az^5)^2S^2H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

est en lamelles rhombiques, très solubles.

L'*argentonitrate*,

$$(C^8H^7Az^5)^2AgAzO^6,$$

qui se prépare au moyen de la base et d'une solution d'azotate d'argent, est un précipité blanc, amorphe; il se dissout dans l'eau bouillante et se dépose, par le refroidissement, en petites tables rhombiques.

Dichloracétoguanamine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^5Cl^2Az^5$.
{ Atom. . . $C^4H^5Cl^2Az^5$.

On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans de l'acétoguanamine délayée dans de l'eau. Elle se dépose sous forme d'un précipité insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis.

Chauffée avec un acide minéral étendu, l'acide chlorhydrique par exemple, elle paraît éprouver une transformation isomérique, car on peut retirer de la

solution un corps doué de propriétés basiques, cristallisant dans l'acide acétique étendu en aiguilles solubles dans les acides étendus. Avec cet isomère Nencki a préparé un azotate,

$$C^8H^5Cl^2Az^5.AzO^6Ag;$$

et un chloroplatinate,

$$C^8H^5Cl^2Az^5.HCl.PtCl^2.$$

Lorsqn'on le dissout dans une solution chaude d'azotate d'argent, on obtient, par le refroidissement, des cristaux d'argentonitrate de dichloroguanamine,

$$C^8H^5Cl^2Az^5.AzO^6Ag.$$

Lorsqu'on continue l'action du chlore, sur l'acétoguanamine, c'est le dérivé dichloré basique qui est le produit principal de la réaction.

Acétoguanide.

Formules { Équiv. . . $C^8H^6Az^4O^2$.
Atom. . . $C^4H^6Az^4O$.

Ce corps prend naissance par l'action des alcalis concentrés sur l'acétoguanamine :

$$C^8H^7Az^5 + H^2O^2 = AzH^3 + C^8H^6Az^4O^2.$$

Pour le préparer, on fait bouillir pendant une heure 1 p. de la base avec 2 p. de potasse caustique et 4 p. d'eau. Par le refroidissement, il se dépose une masse cristalline, qui représente la combinaison potassique du nouveau produit; on étend d'eau et l'on précipite par l'acide acétique : l'acétoguanide se dépose sous forme d'un précipité crayeux, cristallin.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique étendu et l'ammoniaque; les acides minéraux le dissolvent pour former des sels cristallisables; il se dissout aussi dans les alcalis pour engendrer des combinaisons peu solubles dans l'alcool.

Il représente de la guanine dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par du cyanogène.

Le *chlorhydrate de guanide*,

$$C^8H^6Az^4O^2.HCl,$$

se présente sous forme d'aiguilles rhombiques, qui se déposent par le refroidissement d'une solution chlorhydrique.

L'*argentonitrate*,

$$C^8H^6Az^4O^2.AzO^6Ag,$$

est un précipité cristallin qu'on obtient en ajoutant de l'azotate d'argent à une solution d'acétoguanide dans l'acide azotique.

La *combinasion potassique*,

$$2C^8H^6Az^4O^2KHO^2 + 3Aq,$$

est un corps cristallin, qu'on prépare comme il a été dit plus haut.

La *combinaison sodique*,

$$C^8H^6Az^4O^2.NaHO^2 + H^2O^2,$$

se prépare de la même manière.

Acétoguanamide.

Formules { Équiv. . . $C^8H^5Az^3O^4$
{ Atom. . . $C^4H^5Az^2O^2$.

Ce dérivé résulte de l'action de l'acide sulfurique concentré, à 150°, sur l'acétoguanamine. Dans cette réaction, il y a dégagement de chaleur, car la température s'élève spontanément jusqu'au voisinage de 180°. Après le refroidissement, on ajoute au produit de l'alcool absolu, qui détermine la formation d'un précipité volumineux. On recueille ce précipité, on le sèche, on le redissout dans l'eau et on enlève l'acide sulfurique qu'il retient par l'acétate de plomb ; on précipite l'excès de réactif par l'acide sulfhydrique, on filtre, on évapore à sec et on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique concentré, ce qui fournit une masse cristalline constituant le chlorhydrate d'acétoguanamide.

L'acétoguanamide se forme d'après l'équation suivante :

$$C^8H^7Az^5 + 2H^2O^2 = 2AzH^3 + C^8H^5Az^3O^4.$$

Il est soluble dans l'eau, les acides et les alcalis, peu soluble dans l'alcool, qui l'abandonne, par le refroidissement, en petites aiguilles rhombiques.

L'acide azotique ordinaire, d'une densité de 1,3, l'attaque avec énergie, même à une douce chaleur, pour donner finalement de l'acide cyanurique, qui cristallise par le refroidissement :

$$C^8H^5Az^3O^4 + HO^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + O^6Az^3H^3O^6.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^8H^5Az^3O^4.HCl,$$

cristallise en aiguilles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^5Az^3O^4.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles groupées concentriquement. Il perd son eau de cristallisation à 110°. (Nencki.)

Dichloracétoguanamidine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^5Cl^2Az^5O^6$.
Atom. . . $C^4H^5Cl^2Az^5O^3 = CHCl^2.C(OH): \begin{matrix} AzH.CO \\ AzH.CO \end{matrix} > AzH$.

Lorsqu'on fait passer lentement un courant de chlore dans une solution aqueuse et concentrée d'acétoguanamide, il se sépare bientôt en dérivé chloré, à peine soluble dans l'eau froide, cristallisable dans l'eau bouillante. Il se dissout dans une lessive de soude étendue, et l'acide chlorhydrique le précipite de cette dissolution. Une ébullition prolongée avec l'eau le décompose, mais la décomposition est beaucoup plus rapide en présence des alcalis : il y a formation d'acide cyanurique et production d'un corps ayant l'odeur du chloroforme.

L'hydrogène naissant, dégagé de l'amalgame de sodium, régénère en partie l'acétoguanamide.

Ce corps, que Nencki désigne sous le nom de *dichloroguanamidine*, se forme d'après l'équation suivante :

$$C^8H^5Az^5O^4 + 2Cl^2 + H^2O^2 = 2HCl + C^8H^5Cl^2Az^5O^6.$$

L'action de l'eau et des alcalis est sans doute exprimée par l'équation :

$$C^8H^5Cl^2Az^5O^6 = C^2H^2Cl^2 + C^6H^3Az^5O^6.$$

Tribromacétoguanamidine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^4Br^3Az^5O^6$.
Atom. . . $C^4H^4Br^3Az^5O^3$.

Une solution aqueuse d'acétoguanamide, légèrement chauffée, absorbe avidement le brome, en formant des cristaux insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. C'est un dérivé tribromé, peu stable, que l'eau chaude dédouble en acide cyanurique et en bromoforme :

$$C^8H^5Az^5O^4 + 3Br^2 + H^2O^2 = 3HBr + C^8H^4Br^3Az^5O^6$$
$$C^8H^4Br^3Az^5O^6 = C^2HBr^3 + C^6H^3Az^2O^6.$$

PROPYLÈNE-GUANAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{11}Az^5$
Atom. . . $C^6H^{11}Az^5$.

Le butyrate de guanidine, préparé avec le carbonate de guanidine et l'acide butyrique normal, est chauffé pendant une heure à 230°; on reprend le produit fondu par l'eau bouillante et on précipite le liquide filtré par la sonde. La base, qui est précipitée à l'état cristallin, est lavée à l'eau froide, on la purifie en faisant cristalliser son chlorhydrate dans l'alcool, la mettant en liberté et la reprenant par l'eau bouillante :

$$3(C^2H^5Az^3.C^8H^8O^4) = C^2O^4 + 2AzH^3 + 2C^8H^7.AzH^4.O^4 + C^{12}H^{11}Az^5.$$

Elle cristallise, par l'évaporation de sa solution aqueuse, en tables anhydres, rectangulaires ; par un refroidissement brusque, elle se dépose en amas sphéroïdiens. Elle se dissout dans 53,7 d'eau à 14°,5 et dans 7 p. seulement d'eau bouillante; la présence des alcalis diminue cette solubilité. Elle est soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Elle commence à fondre vers 210° et se sublime vers 230°, en ne laissant qu'un faible résidu.

L'ammoniaque ne la précipite pas de ses solutions. Elle fournit avec les acides des sels très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{11}Az^5.HCl + 3Aq,$$

est en prismes brillants ou en lamelles rhomboïdales, dont l'eau de cristallisation se dégage en partie à l'air, en totalité vers 110°.

L'*argentonitrate*,

$$C^{12}H^{11}Az^5.AgAzO^6,$$

cristallise par le refroidissement d'une solution chaude de la base, additionnée de nitrate d'argent.

Isopropylène-guanamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{11}Az^5$
Atom. . . $C^6H^{11}Az^5$.

On l'obtient, comme la combinaison normale, en prenant pour point de départ l'isobutyrate de guanidine.

Elle se dépose de sa solution aqueuse en cristaux rhomboédriques, exigeant

pour se dissoudre 176,7 d'eau à 18°, et 48 p. 6 d'eau bouillante. Elle est donc beaucoup moins soluble que son isomère ; il en est de même vis-à-vis de l'alcool, car elle exige, à 170, 18 p. d'alcool à 90°. En outre, elle est précipitée de ses dissolutions salines par l'ammoniaque.

L'*azotate d'isopropylène-guanamine*,

$$C^{12}H^{11}Az^{5}.AzO^{6}H,$$

cristallise en aiguilles, groupées sphériquement.

L'*argentonitrate*,

$$C^{12}H^{11}Az^{5}.AzO^{6}Ag,$$

se dépose en cristaux prismatiques par une évaporation lente. Il est plus soluble que celui de la base normale.

BUTYLÈNE-GUANAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{13}Az^{5}$.
Atom. . . $C^{7}H^{13}Az^{5}$.

On l'obtient en dissolvant le carbonate de guanamine dans l'acide valérianique, dérivé de l'alcool amylique de fermentation; on chauffe la masse pendant 1 heure ou 2 à la température de 220-230°. On agite le tout à chaud, avec un excès de soude, pour enlever une certaine quantité d'acide valérianique. Par le refroidissement, la guanamine se dépose à l'état cristallin ; on la purifie par cristallisation dans l'eau bouillante :

$$3(C^{2}H^{5}Az^{5}C^{10}H^{10}O^{4}) = C^{2}O^{4} + 2AzH^{3} + 2C^{10}H^{9}(AzH^{4})O^{4} + C^{14}H^{13}Az^{5}.$$

Le rendement est assez faible.

La butylène-guanamine cristallise en aiguilles orthorhombiques, brillantes, incolores, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Elle fond à 172-173° et se concrète à 127°. Elle ne contient pas d'eau de cristallisation et se sublime déjà au voisinage de 100°. (Brandowski.)

Les propriétés basiques sont peu prononcées.

Le *chlorhydrate de butylène-guanamine*,

$$C^{14}H^{13}Az^{5}HCl,$$

cristallise de sa solution concentrée en aiguilles radiées, brillantes, très solubles daus l'eau.

Le *sulfate*,

$$(C^{14}H^{15}Az^{5})^{2}S^{2}H^{2}O^{8},$$

est en lamelles brillantes, anhydres, composées d'aiguilles microscopiques, fort solubles dans l'eau.

L'*acétate*, qui se dépose de sa solution concentrée en fines aiguilles disposées en faisceaux, perd une partie de son acide acétique par sa seule exposition à l'air.

L'*argentonitrate*,

$$C^{14}H^{15}Az^{5}.AzO^{6}Ag,$$

cristallise en aiguilles déliées, anhydres, peu solubles dans l'eau.

Butylène-guanamide.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{11}Az^{5}O^{4}$
Atom. . . $C^{7}H^{11}Az^{5}O^{2}$.

Par l'action de l'acide sulfurique concentré, la butylène-guanamine fournit un homologue du guanamide, le butylène-guanamide.

Sous l'influence de l'acide nitrique, ce corps fournit de l'acide cyanurique ; en même temps, le produit d'oxydation, traité par la soude, répand une odeur repoussante qui rappelle celle des isonitryles. (Brandowski.)

AMYLÈNE-GUANAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{15}Az^{5}$.
Atom. . . $C^{8}H^{15}Az^{5}$.

On chauffe pendant une heure ou deux le caproate de guanidine, préparé avec l'acide caproïque de fermentation. On dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique ; le liquide, filtré et concentré, laisse déposer, par un refroidissement lent, de belles aiguilles aplaties, très solubles dans l'eau, constituant un des plus beaux produits de la série des chlorhydrates de guanamine.

La base libre cristallise dans l'eau bouillante en pyramides quadratiques microscopiques, ordinairement groupées en dendrites. Ces cristaux, qui son anhydres, sont peu solubles dans l'eau, mais facilement solubles dans l'alcool. Ils fondent à 177-178° (non corr.) et se solidifient vers 144°.

Brandowski a proposé les formules atomiques suivantes :

```
                                              CH³ CH³
        CH³ CH³                                  \ /
          \ /                                    CH
          CH                                      |
           |                                     CH²
          CH                                      |
          / \                                    CH
   HAz : C   C : AzH                             / \
         |   |                           HAz : C   C : AzH
       AzH   AzH                               |   |
         \   /                               AzH   AzH
          C : AzH.                             \   /
                                                C : AzH.
```

Guanamine-butylénique. Guanamine-amylénique.

Éther guanidino-dicarbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{13}Az^{3}O^{8}$.
Atom. . . $C^{7}H^{13}Az^{3}O^{4} = CH^{3}(CO^{2}.C^{2}H^{5})^{2}Az^{3}$.

L'éther chloroxycarbonique réagit si énergiquement sur la guanidine qu'il est nécessaire de refroidir le mélange; le produit formé se sépare en petites aiguilles incolores, dont la quantité augmente par le refroidissement. C'est l'éther guanidino-carbonique, formé d'après l'équation :

$$3C^{2}H^{5}Az^{3} + 2C^{2}O^{4}Cl.C^{2}H^{5} = 2.C^{2}H^{5}Az^{3}.HCl + C^{14}H^{13}Az^{3}O^{8};$$

en atomes :

$$3C^{2}H^{5}Az^{3} + 2ClCO.OC^{2}H^{5} = 2HCl.C^{2}H^{5}Az^{3} + C \begin{cases} = AzH. \\ - AzH\text{-}CO.OC^{2}H^{5}. \\ - AzH\text{-}CO.OC^{2}H^{5}. \end{cases}$$

Cet éther est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise facilement dans l'alcool faible. Il fond à 162°.
Les acides le décomposent avec facilité.

GUANOLINE.

Formules { Équiv. . . $C^{8}H^{9}Az^{3}O^{4} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{4}H^{9}Az^{3}O^{2} + H^{2}O = CH^{4}(CO^{2}.C^{2}H^{5})Az^{3}$.

Lorsqu'on fait réagir à 100° l'ammoniaque alcoolique sur l'éther précédent, on n'obtient pas l'amide correspondant, mais une base fortement alcaline, la

guanoline (Nencki). Il y a en même temps formation d'uréthane, conformément à l'équation suivante :

$$C^{14}H^{13}Az^3O^8 + AzH^3 = C^4H^4(C^2AzH^3O^4) + C^8H^9Az^3O^4.$$

La guanoline cristallise dans l'eau et dans l'alcool en lames rhombiques, qui retiennent une molécule d'eau de cristallisation qu'on peut enlever à 100° ; elle est peu soluble dans l'éther. Elle fond exactement à 100° et la base anhydre à 114-115°.

Lorsqu'on décompose le carbonate de guanidine par la potasse aqueuse, une petite portion de la base se décompose avec dégagement d'ammoniaque et le produit de la décomposition renferme la base $C^8H^9Az^3O^4$.

Le *sulfate de guanoline*,

$$(C^8H^9AzO^4)^2S^2H^2O^8,$$

est caractéristique : il se dépose en cristaux rhomboédriques, lorsqu'on attaque la base à chaud par l'acide sulfurique étendu.

L'*azotate*,

$$C^8H^9Az^3O^4.AzHO^6,$$

cristallise en prismes rhombiques. Il est moins soluble que le sulfate.

CHAPITRE V

ALCALIS DÉRIVÉS D'ALCOOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS

ALLYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^6H^7Az = C^6H^4(AzH^3)$.
Atom. . . $C^3H^7Az = C^3H^5.AzH^2$.

Elle a été préparée pour la première fois par Cahours et Hofmann en 1857.

Lorsqu'on fait bouillir du cyanate d'allyle avec une solution concentrée de potasse caustique, jusqu'à disparition de la couche huileuse, il y a formation de carbonate de potasse et il distille un produit qu'on recueille dans un récipient contenant de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un produit cristallisé dont on isole, au moyen de la potasse, une base soluble dans l'eau et des corps basiques, insolubles, ayant un point d'ébullition qui peut s'élever jusqu'à 180°. La base soluble est l'allylamine, qui est à l'alcool allylique ce que l'éthylamine, par exemple, est à l'alcool éthylique :

$$\underbrace{C^5H^5AzO^2}_{\text{Cyanate éthylique.}} + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + \underbrace{C^4H^7Az.}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$C^8H^5AzO^2 + 2KHO^2 = C^2K^2O^6 + \underbrace{C^6H^7Az.}_{\text{Allylamine.}}$$

La décomposition du cyanate allylique par la potasse n'est pas nette : elle s'accompagne de réactions secondaires qui diminuent singulièrement le rendement théorique. (Hofmann et Cahours.)

Œser conseille d'ajouter, à une dissolution alcoolique d'essence de moutarde, du zinc et de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques jours, alors qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique, on chasse l'alcool et l'essence non décomposée, on sursature par la potasse et on distille, jusqu'à ce que le produit qui passe dans le récipient ne présente plus de réaction alcaline. Additionné d'acide chlorhydrique, ce liquide laisse d'abord déposer du sel ammoniac, puis des aiguilles déliquescentes de chlorhydrate d'allylamine.

La décomposition de l'essence est représentée par l'équation suivante :

$$C^6H^4(C^2AzHS^2) + 2H^2O^2 = C^6H^7Az + C^2O^4 + H^2S^2.$$

L'allylamine prend encore naissance :

1° Lorsqu'on ajoute à l'essence de moutarde son volume d'alcool concentré (Hofmann);

2° Lorsqu'on attaque l'iodure d'allyle par l'ammoniaque. (C. et H.)

L'allylamine est un liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur ammoniacale pénétrante, légèrement alliacée, qui provoque le larmoiement; elle possède une saveur brûlante; sa densité à 15° est de 0,864. Elle bout à 58° (Œser). Elle brûle avec une flamme éclairante.

Elle se mélange à l'eau en toutes proportions, en dégageant de la chaleur. Elle précipite de leurs combinaisons les sels d'alumine, de fer, de mercure, d'argent, de cuivre, les deux derniers précipités étant solubles dans un excès de réactif.

C'est une base énergique qui donne des sels cristallisés.

Le *chlorhydrate d'allylamine*,

$$C^6H^7Az.HCl,$$

est sous forme de fins cristaux, aiguillés, déliquescents.

Le *sulfate neutre* forme des cristaux disposés en barbes de plumes; il est inaltérable à l'air.

Le *chloroplatinate*,

$$C^6H^7Az.HCl.PtCl^2,$$

est en magnifiques cristaux aiguillés, d'une couleur orange foncée. Il est assez soluble dans l'eau. On l'obtient en distillant sur de la potasse le produit de la réaction de l'ammoniaque sur l'iodure d'allyle : on obtient vers la fin de l'opération un produit qui ne renferme plus d'ammoniaque et sur lequel nage une petite quantité d'une huile basique. En saturant la solution aqueuse, ainsi que l'huile, par l'acide chlorhydrique, et en ajoutant du chlorure platinique, on obtient à l'évaporation de magnifiques aiguilles d'un jaune d'or. (C. et H.)

L'allylamine est susceptible de fixer une molécule de brome, et le produit de cette addition est une base qui reproduit son générateur sous l'influence de l'hydrogène naissant. (Linnemann.)

D'après Henry, l'allylamine se combine énergiquement au brome, mais pour former des produits résineux. Avec les sels, l'action est plus régulière.

Une solution aqueuse de chlorhydrate, additionnée de brome, donne le sel

$$C^6H^7Az.Br^2.HCl,$$

qui possède la formule d'un chlorhydrate de dibromopropylamine. Ce sel, cristallisable en fines aiguilles, se dépose dans l'alcool en prismes nettement définis. Il donne avec le chlorure platinique un composé qui cristallise en belles tables rouges.

La base bromée libre, $C^6H^7Az.Br^2$, en atomes

$$C^3H^5Br^2.AzH^2,$$

est un liquide huileux, à peine soluble dans l'eau, qui se transforme sous la cloche sulfurique en une masse résineuse. Elle s'altère donc par la dessiccation, car le produit résineux ne régénère plus le chlorhydrate (Henry). Elle se décompose à chaud, avec formation d'acide bromhydrique et de picoline (Baeyer).

Le chlorure d'iode s'unit intégralement au chlorhydrate d'allylamine pour former un produit d'addition,

$$C^6H^7.ClIAz,$$

chloroiodure de propylamine, qui est très soluble dans l'eau, mais incristallisable; à l'évaporation, on obtient un sel résineux, tandis que le chloroplatinate correspondant cristallise de sa solution aqueuse en lamelles d'un jaune rougeâtre. (Henry.)

DIALLYLAMINE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots C^{12}H^{11}Az = \left.\begin{matrix}(C^6H^4)\\(C^6H^4)\end{matrix}\right\} AzH^3\\ \text{Atom.} \ldots C^6H^{11}Az = (C^3H^5)^2AzH.\end{cases}$$

Lorsqu'on fait digérer l'allylamine obtenue, soit par l'action de la potasse sur le cyanate allylique, soit au moyen de l'ammoniaque et de l'iodure d'allyle, avec une nouvelle quantité d'iodure, on obtient un mélange d'iodhydrate. Ce produit renferme une quantité notable d'iodhydrate de diallylamine, qu'il est difficile d'isoler des produits de substitution plus avancés. Il n'a pas été étudié autrement par Cahours et Hofmann.

TRIALLYLAMINE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots C^{18}H^{15}Az = (C^6H^4)AzH^3\\ \text{Atom.} \ldots C^9H^{15}Az = (C^3H^5)^3.Az.\end{cases}$$

La triallylamine a été obtenue par Cahours et Hofmann en soumettant à l'action de la chaleur l'oxyde de tétrallylammonium. Il passe à la distillation une huile basique qui, saturée par l'acide chlorhydrique et mélangée de chlorure platinique, dépose un sel double, jaune pâle, ayant pour formule

$$C^{18}H^{15}Az.HCl.PtCl^2.$$

D'après Grosheintz, il est préférable de distiller rapidement, en présence d'un grand excès de potasse, récemment fondue, du bromure de tétrallylammonium, bien sec. En recueillant les vapeurs dans un matras fortement refroidi, il se forme deux couches : la supérieure est de la triallylamine ; l'inférieure

est une solution aqueuse de la base, qu'on sépare à l'aide de quelques fragments de potasse.

D'après Pinner, lorsqu'on abandonne, pendant un mois environ, un mélange formé à volumes égaux de chlorure d'allyle, d'alcool et d'eau, en présence de la quantité correspondante de cyanure de potassium, il passe à la distillation de l'alcool et du chlorure d'allyle non attaqué, et le résidu de cette opération est formé de deux couches. La plus légère donne par fractionnement :

1° Un liquide bouillant à 176-178°, qui est une combinaison d'alcool et de cyanure d'allyle;

2° Du dicyanure de propylène, liquide incolore, bouillant à 252-254°, solidifiable à 12° et donnant à la saponification de l'acide pyrotartrique.

La deuxième couche, acidifiée par l'acide chlorhydrique, abandonne à l'éther de l'acide pyrotartrique.

Le résidu de la deuxième distillation est traité par l'alcool pour séparer du chlorhydrate d'ammoniaque; en chassant l'alcool, une lessive de soude sépare du résidu un liquide huileux, bouillant à 150-151°, ayant la composition de la triallylamine.

Le *chlorhydrate* est très soluble dans l'eau. Il donne avec le chlorure platinique un sel double, qui cristallise en prismes jaunes, assez solubles dans l'eau.

La solution du chlorhydrate, évaporée au bain-marie, donne une masse cristalline; mais à l'évaporation sous une cloche sulfurique, on n'obtient qu'une masse amorphe, très soluble, qui donne avec le chlorure de platine un sel double amorphe, peu soluble.

La formation de tous ces dérivés s'explique facilement : le cyanure d'allyle, en sa qualité de corps incomplet, fixe de l'acide cyanhydrique, pour former du dicyanure de propylène, qu'une solution alcaline transforme en acide pyrotartrique; puis, l'ammoniaque qui prend naissance réagit sur le chlorure d'allyle pour engendrer la triallylamine.

La triallylamine, qui se forme dans ces conditions, est un liquide incolore, plus léger que l'eau, doué d'une odeur désagréable. Elle bout à 150-151°.

OXYDE DE TÉTRALLYLAMMONIUM.

Formules. { Équiv. . . $C^{24}H^{20}AzO.HO$
Atom . . . $C^{12}H^{20}Az.OH$.

L'iodure d'allyle est attaqué par une solution aqueuse d'ammoniaque, à la température ordinaire. Après quelques jours de contact, la solution se prend quelquefois en masse; si le mélange ne dépose rien, en l'additionnant d'une solution alcaline concentrée, il se sépare une couche huileuse, qui ne tarde pas à se solidifier et qui représente de l'iodure de tétrallylammonium,

$$C^{24}H^{20}AzI = (C^6H^5)^4AzI.$$

On obtient ce sel pur en l'évaporant à l'air, jusqu'à ce que la potasse soit carbonatée, et en le faisant ensuite cristalliser dans l'alcool.

Traité par l'oxyde d'argent, cet iodure donne une solution fortement alcaline d'oxyde de tétrallylammonium :

$$C^{24}H^{20}AzI + AgO.HO = AgI + C^{24}H^{20}AzO.HO.$$

Traitée par l'acide chlorhydrique et le chlorure platinique, cette solution donne un précipité jaune pâle, ayant pour formule

$$C^{24}H^{20}AzCl.PtCl^2.$$

Bromure de tétrallylammonium.

Formules { Équiv. . . . $C^{24}H^{20}Az.Br$
Atom . . . $C^{12}H^{20}Az.Br = Az(C^3H^5)^4.Br.$

Cahours et Hofmann ont obtenu ce corps en abandonnant à lui-même du bromure d'allyle dissous dans l'alcool ammoniacal.

Il est préférable de diriger un courant de gaz ammoniac dans une solution alcoolique de bromure d'allyle. Le liquide s'échauffe et se prend spontanément en une masse cristalline. Pour purifier cette dernière, on la reprend par un mélange d'alcool absolu et d'éther, qui sépare le bromure d'ammonium formé; on évapore ensuite le soluté à basse température, ou mieux dans le vide, car le bromure s'altère déjà au voisinage de 80°.

Le bromure de tétrallylammonium, ainsi obtenu, est en petits cristaux blancs, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Le chlorure de platine s'y combine pour former un chlorobromure jaune clair, peu soluble dans l'eau.

En ajoutant de l'eau à la liqueur alcoolique mère, qui a laissé déposer les cristaux, il se sépare une huile moins dense que l'eau, ayant une forte odeur d'éther allylique, bouillant vers 85° et donnant avec l'azotate d'argent une combinaison cristallisée, probablement de l'oxyde d'allyle. (Grosheintz.)

Éthylallylamine.

Formule { Équiv. . . . $C^{10}H^{11}Az = C^4H^4(C^6H^7Az)$
Atom . . . $C^5H^{11}Az = C^2H^5.C^3H^5.AzH.$

La pipéridine est une base secondaire qui possède la composition de l'amylènamine, $C^{10}H^8(AzH^3)$, de la méthylcrotonylamine, $C^2H^2.C^8H^6AzH^3$, et de l'éthylallylamine.

Rinne a préparé ce dernier corps en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'al-

lylamine préparée à l'acide de l'essence de moutarde et de l'acide sulfurique concentré, d'après le procédé d'Hofmann.

Pour éviter des pertes d'allylamine, il convient d'opérer en vase clos, car la réaction a déjà lieu à froid, avec dégagement de chaleur. On sépare la base par la potasse caustique.

L'éthylallylamine est un liquide incolore, soluble dans l'eau, bouillant à 84°. Elle est donc isomérique avec la pipéridine.

Le *chlorhydrate d'éthylallylamine*,

$$C^{10}H^{11}Az.HCl,$$

cristallise en lamelles déliquescentes, très solubles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{10}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est soluble dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool en prismes monocliniques.

Le *sulfate* est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

L'éthylallylamine est isomérique avec une autre base, l'*α-allyléthylamine*, en atomes

$$CH^3CH(C^3H^5).AzH^2,$$

corps bouillant à 85°, qu'on obtient en réduisant l'allylnitréthane par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Diéthylallylamine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^{15}Az = C^4H^4[C^4H^4(C^6H^7Az)] \\ \text{Atom} \ldots & C^7H^{15}Az = (C^2H^5)^2(C^3H^5)Az. \end{cases}$$

Cette base s'obtient en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éthylallylamine. (Rinne.)

C'est un liquide incolore, limpide, bouillant à 100-103°, soluble dans 20 fois son volume d'eau à 18°. Cette solution se trouble à chaud, par suite de la séparation d'une partie de la base, et ce phénomène est beaucoup plus marqué qu'avec la conicine.

La diéthylallylamine est isomérique avec l'éthylpipéridine de Cahours.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{15}Az.HCl,$$

est en petits cristaux incolores, très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* est sous forme de cristaux confus, solubles dans l'eau.

Dimonochlorallylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^9Cl^2Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5Cl \\ C^4H^5Cl \end{matrix}\right\} AzH^3$
Atom . . . $C^6H^9Cl^2Az = (CH^2 : CCl.CH^2)^2AzH$ (?).

Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe sous pression, à 130-140°, pendant quelques jours, 7 à 8 volumes d'alcool ammoniacal avec un volume de trichlorhydrine, préparée par la méthode de Carius, c'est-à-dire en faisant réagir successivement sur la glycérine le sous-chlorure de soufre et le perchlorure de phosphore. On sature le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique, on évapore et on reprend le résidu par l'alcool absolu, pour éliminer le sel ammoniac qui a pris naissance. On décompose ensuite le chlorhydrate par la potasse, qui sépare la nouvelle base sous forme d'un liquide oléagineux, qu'on soumet à la distillation.

La dimonochlorallylamine est un liquide huileux, peu soluble dans l'eau, plus dense que ce liquide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle émet des vapeurs, même à la température ordinaire, bien qu'elle n'entre en ébullition qu'au voisinage de 190-194°. A la distillation, elle s'altère notablement.

Sa solution aqueuse saturée précipite les sels de cuivre et d'argent. (Engler.)

Le *chlorhydrate de dimonochlorallylamine* est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce dernier véhicule l'abandonne par évaporation sous forme de petites aiguilles déliquescentes, fusibles au-dessous de 100°.

Le *chloroplatinate*, qui s'obtient au moyen du sel précédent et du chlorure de platine, est un précipité jaune, qui répond à la formule

$$C^{12}H^9Cl^2Az.HCl.PtCl^2.$$

Il est cristallin, plus soluble dans l'eau que dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther.

L'éthyldimonochlorallylamine,

$$C^4H^4(C^{12}H^9Cl^2Az),$$

en atomes

$$C^8H^{13}Cl^2Az = (C^2H^5)(C^3H^4Cl)^2Az,$$

se prépare en chauffant en vase clos, à 100°, la dimonochlorallylamine avec un grand excès d'iodure d'éthyle et en décomposant par la potasse l'iodure formé.

Elle possède les caractères de son générateur. Son point d'ébullition paraît situé un peu au-dessus de 200°. (Engler.)

Elle donne avec l'acide chlorhydrique un sel moins soluble dans l'eau et

dans l'alcool que le chlorhydrate de dimonochlorallylamine. Son chloroplatinate est cristallisé.

Didichlorallylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^7Cl^4Az$
Atom . . . $C^6H^7Cl^4Az = (CHCl : CCl.CH^2)^2AzH$.

Lorsqu'on traite la chlorhydrine du glycide de Reboul par un courant de chlore, on obtient facilement un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 164°, ayant pour formule $C^6H^4Cl^4$, Il est isomérique avec le chlorure d'acétone bichloré de Borsche et Fittig, ainsi qu'avec le chlorure d'acétone bichloré de Cahours, dernier corps qui bout vers 130° seulement.

Tandis que le chlorure dérivé de l'acétone ne donne avec l'ammoniaque que de l'isopropylène trichloré, le dérivé chloré de glycide donne du sel ammoniac et une base chlorée, ayant pour formule $C^{12}H^7Cl^4Az$.

Cette base est un liquide dense, très alcalin, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, qu'on ne peut distiller que dans un courant de vapeur d'eau. Son mode de formation est représenté par les équations suivantes :

$$C^6H^4Cl^4 + AzH^3 = C^6H^3Cl^3 + AzH^4Cl,$$
$$2C^6H^3Cl^3 + 3AzH^3 = (C^6H^3Cl^2)^2AzH + 2AzH^4Cl.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^7Cl^4Az.HCl,$$

cristallise en aiguilles solubles dans l'eau. Il se combine au chlorure de platine pour former des cristaux radiés, rouges, solubles dans l'eau bouillante.

Dimonobromallylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^9Az.Br^2$
Atom . . . $C^6H^9AzBr^2 = (C^3H^4Br)^2.AzH$.

Elle a été obtenue par Maxwell Simpson en chauffant à 100° la tribromhydrine avec une solution alcoolique d'ammoniaque; Reboul l'a obtenue par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la dibromhydrine du glycide.

C'est un liquide huileux, décomposable à l'ébullition, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Chauffé vers 250°, avec de l'alcool ammoniacal, il donne de la picoline (Baeyer). Il se combine avec le chlorure mercurique; il donne avec le chlorure de platine un précipité jaune orangé.

Traitée par l'iodure d'éthyle, la dimonobromallylamine donne l'iodure d'une base nouvelle, l'*éthyldibromallylamine*,

$$C^4H^4(C^{12}H^9Az.Br^2),$$

en atomes

$$C^2H^5(C^3H^4Br)^2Az,$$

corps huileux, insoluble dans l'eau.

CROTONYLAMINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{lll}\text{Équiv.} \ldots & C^8H^9Az = C^8H^6(AzH^3) \\ \text{Atom} \ldots & C^4H^9Az = C^4H^7.AzH^2.\end{array}\right.$$

Lorsqu'on chauffe vers 100°, avec de l'ammoniaque alcoolique, l'isobromure de butylène bouillant à 148°-149°, il se dépose, au bout de quelques heures, du bromure d'ammonium en abondance. Une affusion d'eau sépare un produit bromé très volatil, sur lequel l'ammoniaque alcoolique est sans action, même à 200°. Les bases produites, mises en liberté par la potasse, passent de 75° à 300°. Elles consistent en diamines, peut-être en triamines, accompagnées de dérivés crotonyliques, qui résultent d'une réaction secondaire due à l'enlèvement de l'acide bromhydrique par l'ammoniaque.

La quantité de crotonylamine, qui prend naissance dans cette réaction, n'est pas très considérable. La formation de cette amine est évidemment précédée de celle du bromure de crotonyle, C^8H^7Br, par élimination d'une molécule d'acide bromhydrique. Toutefois ce bromure, qui s'obtient facilement en faisant réagir la potasse sur le bromure de propylène, ne fournit pas de crotonylamine sous l'influence de l'ammoniaque, même à une haute température. Si cette base prend naissance dans la réaction précédente, c'est sans doute parce que l'ammoniaque rencontre le bromure de crotonyle à l'état naissant.

La crotonylamine est un liquide bouillant à 75-80°, susceptible de former un sel platinique,

$$C^8H^9Az.HCl.PtCl^2,$$

qui se présente sous forme d'écailles jaunes, assez solubles dans l'eau. (Hofmann.)

Traitée par le sulfure de carbone et l'oxyde de mercure, elle se transforme en une essence à odeur pénétrante, rappelant celle de l'essence allylique, bouillant à 179°, présentant la composition de l'essence crotonique ou isosulfocyanate de crotonyle :

$$C^{10}H^7AzS^2 = C^8H^6(C^2AzHS^2).$$

VALÉRYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{11}Az = C^{10}H^{8}(AzH^{3})$
Atom . . . $C^{5}H^{11}Az = C^{5}H^{9}.AzH^{2}$.

Cette base est à peine connue. Wurtz a signalé sa formation, en même temps que celle d'oxyamylamine, lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque, à 100°, sur le glycol amylchlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{10}H^{11}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est en cristaux orangés, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Triméthylvalérylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{19}AzO^{2}$
Atom . . . $C^{5}H^{9}Az(CH^{3})^{3}.OH$.

Dérivé obtenu par Schmiederberg et Harnack en faisant réagir, vers 50° à 60° la triméthylamine sur l'amylène bromé.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{19}Az.HCl.PtCl^{2} + Ag,$$

en atomes

$$(C^{8}H^{18}AzCl)^{2}PtCl^{4} + H^{2}O,$$

se présente sous forme de lamelles, qui retiennent une molécule d'eau.

CHAPITRE VI

ALCALIS A FONCTION SIMPLE, DÉRIVÉS DES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

Les alcools polyatomiques peuvent se combiner avec deux ou plusieurs molécules d'ammoniaque pour engendrer des polyamines ; on peut encore considérer ces dernières comme résultant de l'union des radicaux alcooliques polyatomiques avec plusieurs molécules d'ammoniaque.

Les diamines, par exemple, seront primaires, secondaires ou tertiaires, suivant que deux molécules d'ammoniaque se combineront avec une, deux ou trois molécules d'un alcool diatomique, une quantité d'eau proportionnelle étant éliminée ; *les oxydes de diammoniums composés* seront rapportés à deux molécules d'hydrate d'oxyde d'ammonium, etc.

On prépare ces alcalis avec l'ammoniaque en excès et les bromures des radicaux alcooliques ou à l'aide des carbures dinitrés. R étant un radical diatomique, on aura par exemple les équations génératrices suivantes :

$$R.Br^2 + 2AzH^3 = R - H^2(AzH^3)(AzH^3).2HBr$$
$$2R.Br^2 + 3AzH^3 = R - H^4(AzH^3)(AzH^3).3HBr + HBr$$
$$3R.Br^2 + 4AzH^3 = R - H^6(AzH^3)(AzH^3).4HBr + 2HBr; \text{ etc.}$$

Lorsque la quantité d'ammoniaque est insuffisante, il se forme des bases intermédiaires, contenant du brome dans leurs molécules. Tel est le cas du bromure d'éthylène attaqué par une seule molécule d'ammoniaque :

$$C^4H^2(HBr)(HBr) + AzH^3 = C^4H^2(HBr)(AzH^3).HBr.$$

Il en résulte des bases bromées, qu'un excès d'ammoniaque transforme en diamines, par élimination des éléments de l'acide bromhydrique. Sous l'influence de l'oxyde d'argent humide, l'acide bromhydrique est enlevé et remplacé par les éléments de l'eau, ce qui fournit des alcalis à fonction mixte :

$$C^4H^2(HBr)(AzH^3) + AgHO^2 = AgBr + C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3).$$

Comme pour les monamines, lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque, même en proportions équivalentes, sur les bromures alcooliques diatomiques, il se forme non seulement des diamines, mais encore des bases secondaires, tertiaires, et même des alcalis diammoniacaux de la quatrième espèce.

I

DIAMINES.

DIMÉTHYLÈNE-DIMÉTHYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{10}Az^2$
Atom . . . $C^4H^{10}Az^2 = (CH^2)^2(CH^3)^2Az^2$.

Suivant Romeny, lorsqu'on fait passer de la triméthylamine et de l'hydrogène à travers un tube chauffé au rouge, il se dégage un carbure d'hydrogène, de l'ammoniaque, du cyanogène, et on obtient dans le récipient une base liquide.

Le produit liquide, qui ne peut être redistillé que dans le vide, renferme un corps cristallisable qui possède les caractères de l'hexaméthylénamine.

Quant à la base liquide elle-même, elle fournit un chloroplatinate contenant 39,93 pour 100 de platine et donnant à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule C^4H^5Az. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique étendu, elle se scinde en méthylamine et en aldéhyde méthylique :

$$C^4H^5Az + H^2O^2 = C^2H^2O^2 + C^2H^5Az.$$

La densité de vapeur indique une formule double :

$$2C^4H^5Az = C^8H^{10}Az^2.$$

La réaction qui donne naissance à cette base est la suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ 2C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} AzH^3 = C^2H^4 + C^8H^{10}Az^2.$$

ÉTHYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^4H^8Az^2 = C^4H^2(AzH^3)(AzH^3) = \left.\begin{matrix} C^4H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$.
Atom . . . $C^2H^8Az^2 = C^2H^4(AzH^2)^2$

Cette diamime primaire a été préparée pour la première fois par Cloëz, en 1853; elle a surtout été étudiée par Hofmann.

Elle résulte de l'action du chlorure ou du bromure d'éthylène sur l'ammo-

niaque ; il se produit, dans ce cas, un dichlorure ou un dibromure de la base ammoniacale :

$$C^4H^2(HBr)(HBr) + 2AzH^3 = C^4H^2(AzH^3)(AzH^3).2HBr.$$

Faisley l'a obtenue en attaquant le cyanogène par l'étain et l'acide chlorhydrique,

$$C^4Az^2 + 4H^2 = C^4H^8Az^2,$$

réaction qui confirme la généralité de la méthode découverte par Mendius.

L'éthylène-diamine se prépare en chauffant à 110°, pendant 8 à 10 heures, le chlorure d'éthylène avec un excès d'ammoniaque alcoolique ; on sépare par filtration le sel ammoniac, on chasse l'alcool et les chlorures non attaqués par a chaleur. Le résidu fournit de petites aiguilles, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau et qui constituent le chlorhydrate

$$C^4H^2(AzH^3)(AzH^3).2HCl.$$

En grand, ce sel se dépose en aiguilles qui peuvent atteindre jusqu'à 12 à 15 centimètres de longueur.

La base libre est un liquide alcalin, très soluble dans l'eau, bouillant à 117°. Elle retient une molécule d'eau, qui ne peut lui être enlevée par la baryte ; il faut distiller sur du sodium. L'hydrate, qui a pour densité de vapeur 1,42, répond à 4 volumes. La densité de vapeur de la base anhydre est égale à 2.

L'acide azoteux la décompose avec formation d'acide oxalique et d'oxyde d'éthylène.

Elle donne avec les acides des sels qui cristallisent ordinairement avec facilité.

Le *chlorhydrate*, obtenu comme il a été dit ci-dessus, est en longues aiguilles brillantes, insolubles dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^4H^8Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est un sel qui cristallise en lamelles jaunes, peu solubles dans l'eau. (Griess, Martius.)

Le *sulfate*,

$$C^4H^8Az^2.S^2H^2O^8,$$

est sous forme de cristaux qui appartiennent au système tétragonal et qui présentent les phénomènes de la polarisation rotatoire. Chose remarquable, ces cristaux, sans présenter d'hémiédrie, polarisent les unes à droite, les autres à gauche, tandis que les solutions paraissent inactives sur la lumière polarisée. (von Lang.) Ce sel est isomorphe avec le sulfate de platinodiammonium,

$$S^2(Pt^2H^{12}Az^4)O^8,$$

le rapport des axes dans les deux cas étant pour le premier, 0,6692 : 1 ; pour

le second, 0,6899 : 1 ; mais le sel platinique ne présente pas la polarisation circulaire. (Topsoe.)

Le *sulfocarbonate d'éthylène-diamine*,

$$C^4H^8Az^2.C^2S^4,$$

s'obtient au moyen d'une solution alcoolique d'éthylène-diamine, additionnée de sulfure de carbone. Le mélange se trouble et laisse déposer un corps amorphe, qu'on lave à l'alcool et à l'éther, véhicules dans lesquels il est insoluble. Il se dissout dans l'eau chaude, en se décomposant partiellement ; par le refroidissement, si l'on n'a pas fait bouillir, il se dépose sous forme de cristaux prismatiques, qu'on ne peut sécher que dans le vide, car ils se décomposent à 100°.

Cette substance, qui résulte d'une simple addition de sulfure de carbone à la molécule basique, n'est pas de l'éthylène sulfocarbonate d'éthylène-diamine, car les acides n'en séparent pas l'acide correspondant, et les alcalis n'en dégagent pas d'éthylène-diamine ; aussi ne donne-t-elle pas d'essence de moutarde éthylique, isomérique avec le sulfocyanate d'éthylène.

Traitée à l'ébullition par le chlorure mercurique, elle abandonne de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone, tandis que la solution renferme la combinaison mercurique d'un nouveau corps sulfuré. Une transformation analogue se produit à l'ébullition avec les acides étendus et même sous la seule influence de l'eau. Dans ce dernier cas, il ne se dégage que de l'acide sulfhydrique et le nouveau corps sulfuré se dépose en beau prismes blancs, amers, fusibles à 194°, solubles dans l'acool, insolubles dans l'éther, ayant pour formule :

$$C^6H^6Az^2S^2 = \left.\begin{matrix} C^2S^2 \\ C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

C'est de l'éthylène sulfocarbamide ou éthylène-sulfurée, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^8Az^2S^4 = H^2S^2 + C^6H^6Az^2S^2.$$

Le soufre n'y est pas décelé à l'ébullition par l'oxyde de plomb. Elle donne avec les sels métalliques des combinaisons doubles cristallisables. Sa combinaison avec le sublimé renferme

$$2C^6H^6Az^2S^2.6HgCl.$$

Le sel platinique, sous forme d'un précipité jaune, a pour formule

$$2C^6H^6Az^2S^2.Pt^2Cl^4,$$

et le chloroplatinate, qui cristallise en longues aiguilles,

$$2(C^6H^6Az^2S,HCl).Pt^2Cl^4.$$

L'éthylène sulfocarbamide est un corps intermédiaire entre l'éthylène-diamine et l'essence de moutarde éthylénique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 \quad \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^2S^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 \quad \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^2S^2 \\ C^2S^2 \end{matrix}\right\} Az^2;$$

mais sa transformation dans ce dernier corps n'a pu être réalisée. (Hofmann.)

Le *sulfocyanate d'éthylène-diamine*,

$$C^4H^8Az^2(CyS\ SH)^2,$$

en atomes

$$C^2H^4(AzH^2)^2(CAzCHS)^2,$$

s'obtient directement. (Hofmann.)

Il cristallise en prismes volumineux, transparents, fusibles à 145°. Il est très soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La chaleur le dédouble en sulfocyanate d'ammonium et en éthylène sulfurée :

$$C^4H^8Az^2(CyS.SH)^2 = CyS.SAzH^4 + C^8H^6Az^2S^2.$$

Lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzoyle sur l'éthylène-diamine, le mélange s'échauffe et se prend par le refroidissement en un mélange de chlorhydrate d'éthylène-diamine et en *éthylène dibenzoyle-diamine*, dernier corps qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, véhicule qui l'abandonne par le refroidissement en belles aiguilles, ayant pour formule :

$$C^{32}H^{16}Az^2O^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^{24}H^5O^2) \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

Le chloral réagit vivement sur l'éthylène-diamine; il se sépare du chloroforme, et il reste, après le départ de ce dernier, de l'*éthylène-diformyle-diamine*,

$$C^4H^8Az^2 + 2C^4HCl^3O^2 = 2C^2HCl^3 + C^8H^8Az^2O^4,$$

que les alcalis dédoublent facilement en éthylène-diamine et en acide formique,

$$2C^2H^2O^4 + C^4H^8Az^2 = 2H^2O^2 + C^8H^8Az^2O^4.$$

L'éthylène-diamine anhydre s'unit directement au chloral pour former une masse cristalline, qui se dédouble à la distillation en chloroforme et en éthylformamide, bouillant à 199°. (Hofmann.)

Lorsqu'on ajoute de l'éther oxalique dans une solution alcoolique d'éthylène-diamine, le mélange s'échauffe et se prend bientôt en une masse blanche, amorphe, à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool, tandis que la solution alcoolique renferme une substance susceptible de cristalliser en lamelles.

Le corps insoluble est l'*éthylénoxamide*, et le produit cristallisable est de l'*éthylénoxamate d'éthyle*. (Hofmann.)

En résumé, l'éthylène-diamine est une base diacide, qui s'unit à deux équivalents des acides monobasiques ou à une molécule d'acide bibasique pour former des sels neutres.

Accumulant en quelque sorte les propriétés de deux molécules d'alcalis monoammoniacaux primaires, elle peut fixer jusqu'à six molécules alcooliques pour engendrer des alcalis, le terme ultime de l'action de l'acide iodhydrique étant l'*iodure d'éthylène-hexéthyldiammonium*,

$$C^4H^2(C^4H^4)^6(AzH^4)(AzH^4)I^2,$$

iodure auquel on peut donner pour formule rationnelle :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^5)^2 \\ (C^4H^5)^2 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} Az^2I^2.$$

On voit combien sont nombreux les dérivés de ce genre.

Iodure d'éthylène-diéthyldiamine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix} \text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^{18}Az^2I^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^8)^2 \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^2.I^2 \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^{18}Az^2I^2 = C^2H^4.Az^2(C^2H^5)^2.H^4I^2. \end{matrix}\right.$$

Obtenu par Hofmann en faisant réagir l'éthylène-diamine sur l'éther éthyliodhydrique, ou encore le bromure d'éthylène sur l'éthylamine.

La base est liquide; elle fournit avec l'eau un hydrate cristallin, stable, contenant une molécule d'eau.

L'*iodure d'éthylène-tétréthyldiamine*,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^5)^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2I,$$

et l'iodure d'éthylène-hexéthyldiammonium ont été également obtenus par Hofmann.

Bromure d'éthylène-tétréthyldiamine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix} \text{Équiv.} \ldots & C^{20}H^{26}Az^2Br^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^5)^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.Br^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{10}H^{26}Az^2Br^2 = C^2H^4.Az^2(C^2H^5)^4.H^2Br^2. \end{matrix}\right.$$

Obtenu par Hofmann en faisant réagir le bromure d'éthylène sur la diéthylamine.

Les bases di et tétréthylées sont volatiles.

Les iodures de méthylène-hexéthyl-diammonium et d'éthylène-hexéthyl-diammonium donnent avec l'ox de d'argent des alcalis très caustiques.

DIÉTHYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{10}Az^2 = (C^9H^2)^2(AzH^5)^2$.
Atom . . . $C^4H^{10}Az^2 = (C^2H^4)^2.(AzH^2)^2$.

Elle prend naissance dans la réaction de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure d'éthylène (Cloëz, Hofmann, Nalanson). Elle bout à 170° et donne avec l'eau un hydrate cristallisé.|

Traitée par l'iodure d'éthyle, elle se transforme en *diéthylène-diéthyldiamine* : ce dérivé, qui se forme encore lorsqu'on attaque l'éthylamine par le bromure d'éthylène, est un liquide bouillant à 185°.

Hofmann a encore préparé les deux dérivés suivants :

l'*iodure de diéthylène-tétraméthyldiamine*,

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\right\} Az^2.I^2,$$

et l'*iodure de diéthylène-tétraéthyldiamine*,

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\(C^4H^5)^4\end{matrix}\right\} Az^2.I.$$

TRIÉTHYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{12}Az^2 = (C^4H^2)^3(AzH^5)^2$.
Atom . . . $C^6H^{12}Az^2 = (C^2H^4)^3Az^2$.

Liquide bouillant à 210°. (Hofmann)

PROPYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^6H^{10}Az^2 = C^6H^4(AzH^5)(AzH^5)$.
Atom . . . $C^3H^{10}Az^2 = C^3H^6(AzH^2)^2$.

On fait digérer, dans un vase émaillé, de l'ammoniaque alcoolique avec du bromure de propylène, au voisinage de 100°. La réaction terminée, on ajoute de la potasse solide et on chauffe au bain-marie pour chasser l'alcool et l'excès d'ammoniaque ; on augmente la température et on recueille ce qui passe vers

120°. Le thermomètre monte ensuite rapidement jusqu'à 200° et au delà ; il passe alors des bases visqueuses, sans doute des diamines secondaires et tertiaires.

Pour enlever toute l'eau à la propylène-diamine, il est nécessaire de la traiter à chaud par le sodium, de la distiller dans un courant d'hydrogène et renouveler l'action du sodium à l'ébullition.

La base anhydre est un liquide incolore, transparent, mobile, ayant pour densité 0,878 à 15° ; elle est très avide d'humidité, au point de répandre des vapeurs à l'air humide ; elle attire avec énergie l'acide carbonique de l'air. Elle bout à 117° et sa densité de vapeur a été trouvée égale à 36,83. (*Théorie*, 37.)

Desséchée autant que possible sur la potasse seulement, elle retient encore un équivalent d'eau et possède un point d'ébullition très voisin de la base anhydre ; dans ce cas, sa densité de vapeur pour la formule

$$(C^6H^{10}Az^2)^2H^2O^2$$

a été trouvée égale à 26,7 seulement, ce qui indique une dissociation en six volumes $\left(\frac{166}{6} = 27.6\right)$.

Le *chlorhydrate de propylène-diamine*,

$$C^6H^{10}Az^2.2HCl,$$

cristallise en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau et fusibles dessus de 100° ; il est peu soluble dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*, beaucoup plus soluble que celui d'éthylène-diamine, est un beau sel qui cristallise en tables carrées.

Le *bromhydrate* et l'*iodhydrate* cristallisent comme le chlorhydrate.

L'*azotate* n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. (Hofmann.)

BUTYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{14}Az^2 = C^8H^6(AzH^3)(AzH^3)$
Atom. . . $C^4H^{12}Az^2 = C^4H^8(AzH^2)^2$.

Elle a été obtenue par Fairley en appliquant au cyanure d'éthylène la réaction de Mendius, c'est-à-dire en traitant le dicyanure par le zinc et l'acide chlorhydrique :

$$C^4H^4(C^2Az)^2 + 4H^2 = C^8H^{12}Az^2.$$

Liquide bouillant au-dessus de 140°.

II

TRIAMINES

DIÉTHYLÈNE-TRIAMINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \quad \ldots \quad C^8H^{13}Az^3 = (C^4H^{12})^2(AzH^3)^3 = \left\{ \begin{array}{c} (C^4H^4)^2 \\ H^5 \end{array} \right\} Az^3. \\ \text{Atom.} \quad \ldots \quad C^4H^{13}Az^3 = (C^2H^4)^2Az^3H^5. \end{array} \right.$$

Syn. : *Triamine-diéthylique.*

Les bases volatiles qui résultent de l'action du dibromure d'éthylène sur l'ammoniaque, et dont le point d'ébullition oscille, après plusieurs rectifications, entre 200 et 250°, sont principalement constituées par les triamines diéthylénique et triéthylénique (Hofmann). La proximité des points d'ébullition de ces deux bases ne permet pas d'en opérer la séparation par distillation; en outre, elles sont susceptibles de se combiner avec une, deux, trois molécules d'un acide monobasique, et leurs dérivés platiniques montrent une diversité de composition encore plus grande. Néanmoins, comme tous ces sels cristallisent aisément, on parvient à effectuer leur séparation, surtout au moyen des sels platiniques : ceux de diéthylène-triamine, étant moins solubles, se déposent en premier lieu.

La triamine-diéthylénique est un liquide très alcalin, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther. Elle bout vers 208° et ne peut être distillée sans subir une décomposition sensible, ce qui n'a pas permis d'en prendre la densité de vapeur.

Elle neutralise les acides en donnant des sels bien définis, pour la plupart magnifiquement cristallisés, très solubles dans l'eau, moins facilement dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Leurs solutés aqueux ne sont pas précipités par les solutions alcalines, mais la potasse solide les sépare à l'état de liquides huileux, incolores, attirant rapidement l'acide carbonique de l'air.

Le *trichlorhydrate*,

$$C^8H^{13}Az^3.3HCl,$$

est en beaux cristaux, solubles en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^{13}Az^3.3HCl.3PtCl^2,$$

cristallise en magnifiques aiguilles jaune d'or. Il ne peut être recristallisé sans subir une décomposition partielle ; dans ce cas, il se forme de nouveaux dérivés

platiniques dans lesquels le chlorure platinique va en décroissant. D'autre part, il se forme des composés à peine solubles dans l'eau, engendrés sans doute par substitution du platine, à en juger par l'énorme quantité de platine qu'ils contiennent.

Diéthylène-diéthyltriamine.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \;\ldots\; C^{16}H^{21}Az^3 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)^2 \\ (C^4H^5)^2 \\ H^3 \end{matrix} \right\} Az^3. \\ \text{Atom.} \;\ldots\; C^8H^{21}Az^3 = (C^2H^4)^2.Az^3(C^2H^5)^2H^3. \end{array} \right.$$

Obtenue par Hofmann, comme produit secondaire, dans la réaction de l'éthylamine sur le bromure d'éthylène.

Le *chlorhydrate*,

$$(C^4H^4)^2(C^4H^5)^2H^3Az^3.3HCl,$$

est en lamelles très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Une solution de la base, neutralisée par l'acide iodhydrique, fixe seulement deux molécules de cet hydracide.

Le *nitrate* est en grosses aiguilles rectangulaires.

Diéthylène-triéthyltriamine.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \;\ldots\; C^{20}H^{25}Az^3 = C^8H^{10}(C^4H^5)Az^3 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)^2 \\ (C^4H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^3. \\ \text{Atom.} \;\ldots\; C^{10}H^{25}Az^3 = (C^2H^4)^2.Az^3(C^2H^5)^3H^2. \end{array} \right.$$

Dérivé qui prend naissance dans la même réaction que le corps précédent, les deux triamines passant de 220 à 250°. On opère la séparation au moyen des sels doubles de platine, le sel triéthylé étant le moins soluble dans l'eau.

TRIÉTYLÈNE-TRIAMINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{l} \text{Équiv.} \;\ldots\; C^{12}H^{15}Az^3 = (C^4H^4)^3(AzH^3)^3 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} Az^3. \\ \text{Atom.} \;\ldots\; C^6H^{15}Az^3 = (C^2H^4)Az^3H^3. \end{array} \right.$$

On a vu plus haut que cette base prend naissance en même temps que la diéthylène-triamine.

Elle jouit des mêmes propriétés générales et bout vers 216°. Elle est anhydre et n'a nulle tendance à former des hydrates définis, à la manière des diamines; elle a une grande tendance à former des sels imparfaitement saturés.

En présence d'un grand excès d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique, elle forme des sels saturés, bien cristallisés :

$$C^{12}H^{15}Az^3.3HBr.$$
$$C^{12}H^{15}Az^3.3HI.$$

Mais dans une solution faiblement acide, il se dépose des sels qui renferment seulement deux équivalents d'hydracide.

En ajoutant de la base libre à ces sels diacides, il se forme des sels monacides, difficiles à obtenir à l'état de pureté parfaite.

Outre les composés ci-dessus, Hofmann a préparé les dérivés platinique et aurique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{15}Az^3.3HCl.3PtCl^2,$$

est l'un des plus beaux sels de la série. Il cristallise en longues aiguilles, jaune d'or, assez solubles dans l'eau, ce qui permet d'isoler la base triéthylénique à l'état de pureté, les sels platiniques des diamines éthyléniques et de la triamine diéthylénique étant beaucoup moins solubles.

Il ne peut être recristallisé sans subir des décompositions analogues à celles qu'éprouve le sel correspondant de la triamine-diéthylénique.

Laissé en contact avec un excès du chlorure correspondant, il éprouve une modification singulière : au bout d'un jour ou deux, les fines aiguilles se trouvent changées en prismes bien formés, de dimensions considérables, mais contenant environ 8 pour 100 de platine en moins que le composé primitif, ce qui correspond à un dérivé de platine monoatomique,

$$C^{12}H^{15}Az^3HCl.PtCl^2.$$

Toutefois ce dernier corps s'altère au contact de l'eau, et il est difficile de l'isoler à l'état de pureté.

Le *chloraurate*,

$$C^{12}H^{15}Az^3.3HCl.3Au^2Cl^3,$$

est en lames jaunes, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. On peut le faire cristalliser dans l'eau; soumis à une ébullition prolongée, il se décompose avec précipitation d'une certaine quantité d'or métallique.

Triéthylène-triéthyltriamine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^{12}(C^4H^5)^3Az^3\\ \text{Atom.} \ldots & (C^2H^4)^3.Az^3(C^2H^5)^3.\end{array}\right.$$

Dérivé observé par Hofmann dans l'action de l'éthylamine sur le bromure d'éthylène. C'est une base huileuse, très caustique, qui fournit avec les acides des sels définis, notamment un chloroplatinate ayant pour formule :

$$C^{12}H^{12}(C^4H^5)^3Az^3.3HCl.3PtCl^2,$$

en atomes

$$[(C^2H^4)^3.Az^3(C^2H^5)^3.3HCl].3PtCl^4.$$

TÉTRÉTHYLÈNE-TRIAMINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots & C^{16}H^{17}Az^3 = (C^4H^2)^4(AzH^3)^3 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)^4\\ H\end{matrix}\right\} Az^3.\\ \text{Atom.} \ldots & C^8H^{17}Az^3 = (C^2H^4)^4Az^3H.\end{array}\right.$$

Base qui prend naissance lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque alcoolique sur le bromure d'éthylène.

Elle forme trois séries de sels en s'unissant avec une, deux, trois molécules d'un acide monobasique.

Les bromhydrates sont amorphes, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Ces triamines, qui viennent d'être décrites, se rattachent naturellement à l'alcool triatomique de Wurtz et Lourenço, l'*alcool diéthylénique*. C'est ainsi que la diéthylène-diamine et la triéthylène-triamine représentent dans la série de cet alcool ce que l'éthylamine et la diéthylamine, l'éthylène-diamine et la diéthylène-diamine sont respectivement pour les alcools éthyliques et éthyléniques :

$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\ H^2\end{matrix}\right\} O^4$	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\ H^2\end{matrix}\right\} O^6$
Alcool éthylique.	Alcool éthylénique.	Alcool diéthylénique.
$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\} Az$	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2$	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)H\\ (C^4H^4)H\\ H^3\end{matrix}\right\} Az^3$
Éthylamine.	Éthylène-diamine.	Diéthylène-triamine.
$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\} Az$	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)\\ (C^4H^4)\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2$	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)H\\ (C^4H^4)H\\ (C^4H^4)H\end{matrix}\right\} Az^3$
Diéthylamine.	Diéthylène-diamine.	Triéthylène-triamine.

Ces formules rationnelles mettent en relief la symétrie qu'on observe parmi les ammoniaques di et triatomiques ; elles montrent le nombre et la diversité des ammoniaques composées d'atomicité croissante. A la dernière limite, au type ammonium, la substitution éthylénique dans la série diatomique pourra engendrer quatre dérivés, exactement comme la substitution éthylénique dans l'hydrate d'oxyde d'ammonium. Le groupe triatomique ne comprendra pas moins de cinq composés, le dernier terme de la série étant une combinaison hexéthylénique, non volatile, ayant pour formule :

$$C^{24}H^{27}Az^3O^6 = \left.(C^4H^4)^6Az^3\right\} O^6 = \left\{\begin{matrix}(C^4H^4)^2H \\ (C^4H^4)^2H \\ (C^4H^4)^2H\end{matrix}\right\} O^6.Az^3.$$

TÉTRAMINES.

TÉTRAMÉTHYLÈNE-TÉTRÉTHYLTÉTRAMINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix}\text{Équiv.} \ldots & C^{24}H^{28}Az^4 = (C^2H^2)^4(C^4H^5)^4Az^4 \\ \text{Atom.} \ldots & C^{12}H^{28}Az^4 = (CH^2)^4Az^4(C^2H^5)^4.\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on chauffe à 100° de l'éthylamine, en solution alcoolique, avec de l'iodure de méthylène, et qu'on traite par la potasse le produit de la réaction, privé d'alcool, il passe à la distillation de l'éthylamine non altérée et il reste comme résidu une base oléagineuse peu volatile, surnageant la potasse. Reprise par l'éther, ce véhicule l'abandonne sous forme d'une huile épaisse, brunâtre, soluble dans les acides, mais ne donnant pas de sels cristallisables. Le chloroplatinate est lui-même amorphe (Lermontow). Son analyse conduit à la formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^2)^4 \\ (C^4H^5)^4\end{matrix}\right\} Az^4.2HCl.2PtCl^2.$$

Ces recherches sont incomplètes et méritent confirmation.

TRIÉTHYLÈNE-TÉTRAMINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix}\text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^{18}Az^4 = \left\{\begin{matrix}(C^4H^4)^3 \\ H^6\end{matrix}\right\} Az^4 \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^{18}Az^4 = (C^2H^4)^3Az^4H^6.\end{matrix}\right.$$

Il se forme dans la réaction de l'ammoniaque sur le bromure d'éthylène en solution alcoolique ; mais on l'obtient plus facilement en faisant réagir le dibromure sur l'éthylène-diamine. (Hofmann).

La tétramine triéthylique est un liquide fortement alcalin, qu'on prive de son bromure au moyen de l'oxyde d'argent. A l'évaporation, il reste en sirop, qui ne montre aucune tendance à la cristallisation ; sa composition a été établie par l'analyse de son chloroplatinate. Ce sel, qui est sous forme d'une poudre jaune, amorphe, à peine soluble dans l'eau, a pour formule :

$$C^{12}H^{22}Az^{4}Pt^{4}Cl^{12} = C^{12}H^{18}Az^{4}.4HCl.4PtPl^{2}.$$

Quoique moins variés que les produits de la réaction de l'ammoniaque sur le bromure d'éthylène, les produits obtenus avec l'éthylène-diamine sont encore d'une nature complexe. Cette circonstance, outre l'impossibilité de séparer les tétramines par distillation, ainsi que la difficulté des cristallisations, rend très difficile l'examen de ces substances ; du reste, la température et même les proportions relatives des corps réagissants font varier la nature des produits basiques.

Triéthylène-octéthyltétramine.

Lorsqu'on fait réagir en vase clos la diéthylamine sur le bromure d'éthylène, en l'absence ou en présence de l'alcool, la réaction s'accomplit rapidement, après quelques heures de digestiou à 100° ; le contenu des tubes est acide et il se dégage du bromure vinylique, $C^{4}H^{3}Br$, ce qui est l'indice de la présence, dans les produits de la réaction, du bromure de diéthylammonium, prévision qui se trouve justifiée par l'expérience. La réaction donne, en outre, deux autres sels, le dibromure d'éthylène-tétréthyldiammonium et le tétrabromure de triéthylène-octéthyltétrammonium :

$$2\left.\begin{matrix} C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} Az + C^{4}H^{4}Br^{2} = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{4} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} Az^{2}.Br^{2}.$$

$$6\left.\begin{matrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} Az + 3C^{4}H^{4}Br^{2} = \left.\begin{matrix} (C^{4}H^{4})^{3} \\ (C^{4}H^{5})^{8} \\ H^{4} \end{matrix}\right\} Az^{4}.Br^{4} + 2\left.\begin{matrix} C^{4}H^{5} \\ C^{5}H^{4} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} Az.Br.$$

La séparation de ces trois bromures est facile.

Mis en liberté par l'oxyde d'argent, puis soumis à un courant prolongé de vapeur d'eau, le mélange des bases se sépare : d'une part, en diéthylamine et en éthylène tétréthyldiamine ; d'autre part, en oxyde de triéthylène-octéthyltétrammonium, qui reste comme résidu dans la cornue. (Hofmann.)

Les dérivés actétyliques sont parfaitement définis : ils sont encore cristallins, ce qui facilite leur étude. Ils ont été déterminés par l'analyse des sels d'or et de platine.

Le sel platinique est à peine soluble dans l'eau. Précipité d'une solution diluée et légèrement chauffée, il se présente sous forme de petites lames cristallines, ayant pour formule

$$C^{44}H^{54}Az^{4}Pt^{8}Cl^{12} = \left.\begin{matrix} (C^{4}H^{4})^{3} \\ (C^{4}H^{5})^{8} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} Az^{4}.Cl^{4}.4Pt^{2}Cl^{2}.$$

Traité par l'hydrogène sulfuré, il se transforme en un chlorure difficilement cristallisable, qui donne avec le chlorure d'or un sel cristallin ayant pour composition

$$C^{44}H^{54}Az^4Au^8Cl^{16} = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)^3\\(C^4H^5)^8\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4.4Au^2Cl^3.$$

Soumis à l'action de l'oxyde d'argent, le chlorure fournit la base libre, qui est fortement alcaline,

$$C^{44}H^{58}Az^4O^8 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)^3\\(C^4H^5)^8\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4O^4.2H^2O^2,$$

et qui présente tous les caractères des bases non volatiles.

Traitée par l'acide iodhydrique, elle se transforme en un tétraiodure très soluble dans l'eau, mais qui se sépare d'une solution alcoolique en cristaux très solubles, ayant pour formule

$$C^{44}H^{54}Az^4I^4 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)^3\\(C^4H^5)^8\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4.I^4.$$

On remarquera que le composé tétrammonique ne contient pas plus de trois molécules d'éthylène.

Soumis à l'action de l'éther iodhydrique, il fournit un iodure magnifiquement cristallisé, peu soluble dans l'alcool, l'iodure de triéthylène-monéthylammonium,

$$C^{48}H^{58}Az^4I^4 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)^3\\(C^4H^5)^9\\H\end{matrix}\right\}Az^4.I^4,$$

en atomes

$$(C^2H^4)^3Az^4(C^2H^5)^9H.I^4.$$

Hydrate de pentéthylène-tétréthyltétrammonium.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix}\text{Équiv.}\ \ldots\ C^{36}H^{46}Az^4O^8 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)^5\\(C^4H^5)^4\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4O^4.H^4O^4\\ \text{Atom.}\ \ldots\ C^{28}H^{46}Az^4O^4 = (C^2H^4)^5Az^4(C^2H^5)^4H^2.H^4O^4.\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on fait réagir l'éthylamine sur le dibromure d'éthylène, la réaction est très complexe, en raison du nombre des équivalents d'hydrogène non remplacés dans l'éthylamine. A 100°, il ne se forme qu'une très petite quantité de bromure vinylique et il ne se dégage aucune trace de gaz à l'ouverture des tubes. La masse cristalline, qui se dépose par cristallisation, ne renferme pas moins de 6 à 7 bromures, savoir :

Le bromure d'éthylammonium.	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H^3\end{matrix}\right\}$ Az.Br.
Le dibromure d'éthylène-diéthylammonium	$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^5)^2\\H^4\end{matrix}\right\}$ $Az^2.Br^2$.
Le dibromure de diéthylène-diéthylammonium.	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\(C^4H^5)^3\\H^2\end{matrix}\right\}$ $Az^2.Br^2$.
Le tribromure de diéthylène-triéthyltriammonium.	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\(C^4H^5)^2\\H^5\end{matrix}\right\}$ $Az^3.Br^3$.
Le tribromure de triéthylène-triéthyltriammonium	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^3\\(C^4H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right\}$ $Az^3.Br^3$.
Le tétrabromure de pentéthylène-tétréthyltétrammonium. .	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^5\\(C^4H^5)^5\\H^2\end{matrix}\right\}$ $Az^4.Br^4$.
Le tétrabromure d'hexéthylène-tétréthyltétrammonium. . .	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^6\\(C^4H^5)^4\end{matrix}\right\}$ $Az^4.Br^4$.

Ces ammoniaques qui répondent aux cinq premiers bromures, étant volatiles, leur séparation du mélange est facile : mis en liberté au moyen de l'oxyde d'argent, puis soumis à l'action de la vapeur d'eau, ces composés se volatilisent en laissant pour résidu un liquide fortement alcalin, qui répond dans la plupart des cas au sixième bromure, c'est-à-dire qui constitue un hydrate de pentéthylène tétréthyltrétrammonium,

$$C^{36}H^{46}Az^4O^8 = (C^4H^4)^5(C^4H^5)^4H^2.Az^4O^4,2H^2O^2.$$

Les sels simples de cette base sont entièrement solubles et difficilement cristallisables.

Le sel de platine, peu soluble, s'obtient sous forme d'un précipité jaune, amorphe, ayant pour formule

$$(C^4H^4)^5Az^4(C^4H^5)^4H^2Cl^4.2Pt^2Cl^4.$$

Le sel d'or, également jaune et amorphe, a pour formule

$$C^{36}H^{42}Az^4Au^8Cl^{16} = (C^4H^4)^5(C^4H^5)^4Az^4.Cl^4,4Au^2Cl^3.$$

La formation du dérivé pentéthylénique a lieu sans doute d'après l'équation suivante :

$$10\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az + 5C^4H^4Br^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)^5\\(C^4H^5)^4\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4.Br^4 + 6\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H^3\end{matrix}\right\}Az.Br.$$

Le tétrammonium pentéthylène-tétréthylique contient encore deux équivalents d'hydrogène, capables d'être remplacés par des radicaux alcooliques.

Avec l'iodure d'éthyle, Hofmann a obtenu successivement le tétrammonium-pentéthylène-pentéthylique,

$$(C^4H^4)^5(C^4H^5)^5H.Az^4O^4,2H^2O^2,$$

et le tétrammonium-pentéthylène-hexéthylique,

$$(C^4H^4)^5(C^3H^5)^6.Az^4O^4,2H^2O^2,$$

ont la composition a été fixée par l'analyse des sels platinique et aurique.

On a vu plus haut que l'éthylamine et le bromure d'éthylène engendrent parfois le sel d'un tétrammonium hexéthylène-tétréthylique. Ce dérivé peut s'obtenir à l'état de pureté par l'action du bromure d'éthylène sur les diamines éthylène-diéthylique on diéthylène-diéthylique :

$$4\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2+4\,C^4H^4Br^2=\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^6\\(C^4H^5)^4\end{matrix}\right\}Az^4.Br^4+2\left.\begin{matrix}C^4H^4\\(C^4H^5)^2\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2.Br^2,$$

ou encore :

$$2\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2+2C^4H^4Br^2=\left.\begin{matrix}(C^4H^4)^6\\(C^4H^5)^4\end{matrix}\right\}Az^4.Br^4.$$

La composition du tétrammonium-hexéthylène-tétréthylique a été établie par Hofmann en soumettant à l'analyse les sels platinique et aurique.

CHAPITRE VII

ALCALIS ARTIFICIELS A FONCTION MIXTE.

Les alcalis à fonction complexe dérivent des alcools polyatomiques, lorsque ces derniers ne sont pas saturés par leur combinaison avec l'ammoniaque. Une, deux ou plusieurs molécules d'eau, mais non toutes, sont-elles remplacées par des quantités équivalentes d'ammoniaque, on a des dérivés qui sont des *alcalis-alcools*. Tel est le cas de la névrine, alcaloïde artificiel jouant le rôle d'un alcool monoatomique. Mais les fonctions alcooliques qui restent intactes peuvent être modifiées soit par oxydation, ce qui engendre des *alcalis-aldéhydes*, comme la muscarine; soit par substitution, d'où résultent des *alcalis-éthers*, comme la cystine; des *alcalis-acides*, comme la glycollamine et ses homologues, l'oxynèvrine, l'acide aspartique, la sérine, etc., etc. Dans la héorie atomique, on admet que ces bases oxygénées résultent du remplacement dugroupe oxydryle(OH) par le groupe amidogène (AzH^2).

Les alcalis à fonction mixte prennent naissance dans un grand nombre de circonstances, par exemple :

Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur les chlorhydrines des alcools polyatomiques :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + AzH^3 = C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3).HCl.$$

En traitant par l'oxyde d'argent les bases substituées :

$$2\,C^2H^2I.Az(C^2H^3)^3O.OH + 2AgHO^2 = 2AgI + 2C^2H(H^2O^2).Az(C^2H^3)^3O.HO.$$

Par la combinaison directe de l'oxyde d'éthylène et de ses analogues avec l'ammoniaque :

$$C^4H^4O^2 + AzH^3 = C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3).$$

Dans ce dernier cas, il se forme en même temps des bases secondaires et tertiaires; en outre, l'hydrogène du groupe azoté peut être remplacé par des radicaux alcooliques, etc., ces bases sont-elles réduites par l'acide iodhydrique, l'oxygène est enlevé à l'état d'eau:

$$C^2H(H^2O^2).C^2H^2.Az(C^2H^3)^3O.OH + 2HI = 2H^2O^2 + (C^2H^2I.C^2H^2).Az(C^2H^3)^3I.$$

HYDRATE DE TRIMÉTHYLMÉTHOXYLIUM.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{13}AzO^4 = \begin{matrix}(C^2H^2)^3 \\ C^2(H^2O^2)\end{matrix} \} AzH^4O.HO$
Atom. . . $C^4H^{13}AzO^2 = CH^2(OH).Az(CH^3)^3.OH.$

Ce corps, qui est l'homologue inférieur de la névrine, s'obtient en traitant par l'oxyde d'argent l'iodure $C^2H^2I.Az(C^2H^3)I$:

$$C^2H^2I.Az(C^2H^3)^3I + 2AgHO^2 = 2AgI + C^8H^{13}AzO^4.$$

Le *chloroplatinate*

$$C^2H^3O^2.Az(C^2H^3),Cl,PtCl^2.$$

ETHOXYLAMINE.

Formules { Equiv. . . $C^4H^7AzO^2 = C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3)$
Atom. . . $C^2H^7AzO = CH^2(OH).CH^2(AzH^2)$

Syn. : *Oxéthylénamine*.

Wurtz a fait connaître une série de bases qu'il nomme *oxyéthyléniques*. Elles résultent de l'union directe d'une molécule d'ammoniaque avec 1, 2, 3, 4 molécules d'oxyde d'éthylène, combinaisons qui s'accomplissent à la température ordinaire, sans élimination d'eau.

$$C^4H^4O^2 + AzH^3 = C^4H^7AzO^2$$
$$2C^4H^4O^2 + AzH^3 = C^8H^{11}AzO^4$$
$$3C^4H^4O^2 + AzH^3 = C^{12}H^{15}AzO^6, \text{ etc.}$$

En évaporant au bain-marie le produit de la réaction de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène, jusqu'en consistance sirupeuse, et en saturant par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange de chlorhydrates qu'on peut séparer au moyen de l'alcool absolu, celui de trioxéthylénamine étant insoluble dans ce menstrue.

Du soluté alcoolique, on précipite complètement le chlorhydrate de la base dioxéthylénique par le chlorure platinique, à condition de ne pas opérer en présence de l'eau ; autrement, la précipitation est incomplète, même avec une solution aqueuse et concentrée de chlorure de platine. Toutefois, dans ce dernier cas, on peut opérer la précipitation au moyen de l'éther. En versant ce dernier par doses successives, on s'aperçoit que le précipité change d'aspect et de nature, et on obtient finalement des paillettes d'un jaune d'or, nacrées, légères, constituant le chlorhydrate de monoxéthylénamine :

$$C^4H^2(H^2O^2)(AzH^3).HCl,PtCl^2$$

D'ailleurs, le chlorhydrate de cette base se sépare spontanément, au bout d'un temps très long, du mélange des chlorhydrates solubles dans l'alcool absolu. En effet, lorsqu'on abandonne à lui-même, pendant longtemps, ce liquide sirupeux, il se remplit de petits cristaux épais, empâtés dans une eau mère épaisse; on enlève cette dernière par un lavage rapide à l'alcool absolu et les cristaux qui restent comme résidu répondent à la formule

$$C^4H^2(H^2O^2)(AzH^5).HCl.$$

Ce chlorhydrate prend encore naissance, en même temps que celui de la base dioxéthylénique, lorsqu'on attaque le glycol monochlorhydrique par l'ammoniaque :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + AzH^5 = C^4H^2(H^2O^2)AzH^5).HCl$$
$$2C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + 2AzH^5 = [(C^4H^4O^2)^2AzH^5].HCl + AzH^4Cl.$$

Pour faire réagir ces deux corps, on les enferme dans un matras très résistant et on chauffe le tout pendant quelques heures au bain-marie. La réaction terminée, on évapore à siccité le contenu des tubes, et on reprend le résidu par l'alcool absolu, qui laisse de côté le sel ammoniac. Les chlorhydrates dissous sont ensuite séparés comme ci-dessus.

Le chlorhydrate de trioxéthylénamine ne paraît pas susceptible de prendre naissance par la réaction de l'ammoniaque sur le glycol monochlorhydrique (Wurtz.)

NÉVRINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ . \ C^{10}H^{15}AzO^4 = \left. \begin{matrix} (C^2H^2)^3 \\ C^4H^2(H^2O^2) \end{matrix} \right\} AzH^4O.OH \\ \text{Atom.} \ . \ C^5H^{15}AzO^2 = (C^2H^2O).Az(CH^3)^3.OH. \end{cases}$$

Syn. : *Choline* — *Sincaline* — *Bilineurine* — *Amanitine* — *Hydrate de triméthyléthoxylium* — *Hydrate de triméthylhydroxéthylène-ammonium*.

La névrine est un alcali découvert en 1849 dans la bile de porc par Strecker, et retrouvée dans la bile du bœuf. Elle a été surtout étudiée par Liebreich et Baeyer; Wurtz en a fait la synthèse.

La névrine est un alcali-alcool de la 4e espèce, dérivant du glycol et de la triméthylamine.

En effet, la triméthylamine est un alcali tertiaire, qui engendre avec un nouvel équivalent d'alcool un alcali de la 4e espèce, par exemple l'hydrate de tétraméthylammonium. Ce 4e équivalent alcoolique est-il du glycol, en d'autres termes, fait-on réagir la triméthylamine sur le glycol monochlorhydrique,

$$(C^2H^2)^3AzH^3 + C^4H^2(H^2O^2)HCl) = C^{10}H^{14}ClAzH^2,$$

le corps ainsi formé sera un éther chlorhydrique, dérivé de la base complexe

$$C^{10}H^{15}AzO^4 = \left. \begin{matrix} (C^2H^2)^3 \\ C^4H^2(H^2O^2) \end{matrix} \right\} AzH^4O.OH.$$

Ce corps est un alcali, mais il joue en même temps le rôle d'un alcool monoatomique, en raison du caractère diatomique de la 4e molécule génératrice.

Pour effectuer cette synthèse, on ajoute à 4 p. de glycol chlorhydrique, bien refroidi, 5 p. de triméthylamine et on chauffe le mélange à 100°, en tubes scellés, pendant plusieurs heures. Par le refroidissement, le tout se fond en une masse cristalline de cristaux prismatiques, incolores, déliquescents; on opère la purification du sel en le dissolvant dans l'alcool absolu bouillant, en laissant refroidir lentement la solution très concentrée. Le soluté aqueux, traité par l'oxyde d'argent, fournit la base libre, qui reste par évaporation sous forme d'un liquide sirupeux très alcalin.

Pour extraire la névrine de la bile de porc ou de bœuf, on évapore ce liquide à siccité, on reprend par l'alcool et on précipite le soluté par l'éther. La liqueur éthéro-alcoolique, est décantée, puis distillée; on fait bouillir le résidu pendant 24 à 48 heures avec de l'eau de baryte. On enlève l'excès de baryte par l'acide carbonique, on réduit la liqueur à un petit volume, auquel on ajoute de l'alcool absolu, afin de précipiter une matière qu'on sépare par le filtre et qu'on rejette après l'avoir lavée une fois ou deux avec de l'alcool absolu. La liqueur alcoolique; qui est alcaline, est neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis abandonnée à elle-même pendant 24 heures, dans un endroit froid : il se forme un précipité de taurine. On ajoute de l'éther, on filtre et on précipite l'alcool éthéré par le chlorure de platine; on ajoute au besoin une nouvelle quantité d'éther pour augmenter le volume du précipité. On recueille ce dernier sur un filtre, on le dissout dans l'eau bouillante, qui laisse de côté une matière brune et visqueuse, puis on concentre le liquide, qui laisse déposer deux sortes de cristaux: d'une part, des lames minces, hexagonales, d'un rouge orangé, constituant le chloroplatinate de névrine; d'autre part, des cristaux jaunes, octaédriques, moins solubles dans l'eau. On triture le mélange avec de l'eau froide, qui dissout surtout les cristaux rouge orangé, lesquels se déposent au sein de la liqueur aqueuse. (Dyblowski.)

Lorsqu'on opère sur des cerveaux de bœuf, on en forme une pâte pulpeuse avec de l'eau et on épuise par l'éther; la solution éthérée, jaunâtre, est évaporée et le résidu est bouilli avec de l'eau de baryte; on enlève l'excès de baryte et on achève la préparation comme ci-dessus. La névrine résulte alors du dédoublement d'un principe particulier, la *lécithine*, qui est un éther de la névrine.

La névrine se forme également dans le dédoublement, au moyen des alcalis minéraux, d'un alcaloïde contenu dans la graine de moutarde blanche, *la sinapine;* dans ce cas, d'après Babo et Hirschbrunn, il se produit de l'acide sinapique et de la névrine :

$$C^{32}H^{23}AzO^{10} + 2H^{2}O^{2} = C^{22}H^{12}O^{10} + C^{10}H^{15}AzO^{4}.$$

Schmiedeberg et Harnack ont soumis à une étude attentive les névrines retirées de la substance cérébrale du jaune d'œuf, de la laitance de saumon, avec la névrine de synthèse : tous ces produits sont identiques. Il en est de même de l'*amanitine,* qui accompagne la muscarine dans la fausse oronge, et que l'on avait à tort considérée comme un isomère de la névrine.

Convenablement concentrée, la névrine est sous forme d'un liquide sirupeux, très alcalin, soluble en toutes proportions dans l'eau; le soluté se décompose à l'ébullition et laisse dégager de la triméthylamine.

La phosphorescence que manifestent plusieurs substances exposées à l'air en présence des alcalis, à une température convenable, se produit encore lorsqu'on substitue la névrine aux alcalis. (Radziszewski.)

Ajoutée à du sang en putréfaction, la névrine se décompose et fournit de la méthylamine, tandis qu'elle résiste parfaitement en solution aqueuse étendue. Ajoutée à de la bile, elle en empêche même l'altération. Il est pourtant probable que la trimithylamine, qu'on rencontre dans la bile putride, provient de la décomposition de la lécithine, puis de la névrine qui en dérive. (Mauthner.)

Une solution de névrine, à 1 ou 2 %, gonfle la fibrine et la dissout complètement à l'ébullition; non seulement la base empêche la coagulation de l'albumine, mais elle dissout l'albumine coagulée, ce qui assimile son action à celle des alcalis caustiques.

L'acide azotique concentré transforme la névrine, ou mieux son chlorhydrate, en *muscarine*.

Avec l'acide étendu, on obtient un produit nitré, dont le chloroplatinate répond à la formule

$$C^8H^{10}Az^2O^6Cl.PtCl^2.H^2O^2.$$

Ce sel, assez soluble dans l'eau, cristallise en grands cristaux efflorescents.

Par une oxydation plus profonde, on obtient l'*oxynévrine* ou *bétaïne*, qui est un *alcali-acide*.

Chlorhydrate de névrine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{lll}\text{Equiv.}\ \ldots & C^{10}H^{13}AzO^2.HCl = \begin{matrix}(C^2H^2)^3\\ C^4H^2(H^2O^2)\end{matrix} & \Big\}\ AzH^4Cl.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^5H^{13}AzO.HCl = \begin{matrix}(CH^3)^3\\ C^2H^4.OH\end{matrix} & \Big\}\ Az.Cl.\end{array}\right.$$

Il est en prismes incolores, très déliquescents, très solubles dans l'alcool.

Chauffé pendant quelques heures vers 120°-150°, et en solution très concentrée, avec plusieurs fois son volume d'acide iodhydrique, additionné d'un peu de phosphore amorphe, il donne par le refroidissement des cristaux incolores prismatiques, constituant l'*iodure de triméthyl-iodéthylammonium*,

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^2)^3\\ C^4H^3I\end{matrix}\right\}AzH^4.I.$$

Ce sel correspond au bromure obtenu par Hofmann en faisant réagir le bromure d'éthylène sur la triméthylamine. (Baeyer.) Ces deux corps se combinent intégralement.

Chloroplatinate de névrine.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Equiv.} \ldots & C^{10}H^{13}AzO^{2}PtCl^{2}.HCl. \\ \text{Atom.} \ldots & [C^{5}H^{13}AzO]^{2}PtCl^{4}2HCl = \left[\begin{matrix}(CH^{3})^{3} \\ C^{2}H^{4}.OH\end{matrix}\right\} Az.Cl\Big]^{2} PtCl^{4}.\end{cases}$$

Le chlorure de platine ne forme pas de précipité dans une solution aqueuse de chlorhydrate de névrine; en ajoutant de l'alcool au mélange, le sel double se précipite sous forme d'une poudre jaune, dont la solution aqueuse laisse déposer, par évaporation spontanée, de magnifiques cristaux d'un rouge orangé. Ces cristaux, qui peuvent acquérir de grandes dimensions, dérivent d'un prisme clinorhombique; d'après Friedel, ils sont identiques avec ceux qui sont obtenus avec les cholines de diverses provenances, ce qui s'accorde avec les observations de Schmiedeberg et Harnack.

Chloraurate de névrine.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Equiv.} \ldots & C^{10}H^{13}AzO^{2}.HCl.Au^{2}Cl^{3} \\ \text{Atom.} \ldots & C^{5}H^{14}AzO.Cl.AuCl^{3} = \left.\begin{matrix}(CH^{3})^{3} \\ C^{2}H^{4}.OH\end{matrix}\right\} AzCl.AuCl^{3}.\end{cases}$$

On l'obtient sous forme d'un précipité jaune en ajoutant une solution de chlorure d'or à une solution de chlorhydrate de névrine. Peu soluble à froid, ce sel double se dissout assez bien dans l'eau bouillante; il se dépose par le refroidissement sous forme d'une poudre grenue, d'un jaune pur. Son peu de solubilité le rend très propre à isoler et à caractériser la névrine dans les différents liquides où elle peut se rencontrer.

Chlorure d'acétylnévrine.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Equiv.} \ldots & C^{4}H^{2}O^{2}\left[\left.\begin{matrix}(C^{2}H^{2})^{3} \\ C^{4}H^{2}(H^{2}O^{2})\end{matrix}\right\} AzH^{4}.Cl\right] \\ \text{Atom.} \ldots & (C^{2}H^{4}.C^{2}H^{3}O^{2}).Az(CH^{3})^{3}.Cl.\end{cases}$$

Lorsqu'on triture du chlorhydrate de névrine parfaitement sec avec du chlorure d'acétyle, le tout se convertit en une masse sirupeuse; on dissout le produit dans l'eau et on précipite par le chlorure d'or. Le précipité formé est moins soluble dans l'eau et plus pâle que celui qui est fourni par la névrine dans les circonstances analogues. Il se dépose de l'eau chaude en grains ou en prismes groupés en mamelons et répond à la formule

$$C^{4}H^{2}O^{2}\left[\left.\begin{matrix}(C^{2}H^{2})^{3} \\ C^{4}H^{2}(H^{2}O^{2})\end{matrix}\right\} AzH^{4}.Cl.Au^{2}Cl^{3}\right]$$

ou encore, en atomes :

$$(C^2H^4.C^2H^3O.Az)(CH^3)^3.Cl.AuCl^3,$$

c'est-à-dire une névrine dans laquelle on peut admettre qu'un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe acétyle.

Chlorure de triéthyléthoxylium.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Equiv.}\ \dots & \left.\begin{array}{l}(C^4H^4)^3\\ C^4H^2(H^2O^2)\end{array}\right\} AzH^4.Cl.\\ \text{Atom.}\ \dots & (C^2H^3O)\cdot Az(C^2H^5)^3.Cl.\end{array}\right.$$

Syn. : *Chlorhydrate d'hydroxéthylène-triéthylammonium.*

En chauffant au bain-marie un mélange de triéthylamine et de glycol monochlorhydrique, les deux corps se combinent intégralement, en proportions équivalentes ; après le refroidissement, on obtient un chlorure parfaitement incolore :

$$(C^4H^4)^3AzH^3 + C^4H^2(H^2O^2)(HCl) = \left.\begin{array}{l}(C^4H^4)^3\\ C^4H^2(H^2O^2)\end{array}\right\} AzH^4.Cl.$$

Ce sel, qui est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise en beaux prismes striés.

Le *chloroplatinate*, qui est bien cristallisé, a pour formule :

$$\left.\begin{array}{l}(C^4H^4)^3\\ C^4H^2(H^2O^2)\end{array}\right\} AzH^4.Cl.PtCl^2.$$

Le *chloraurate*, moins soluble que le précédent, se dépose dans l'eau bouillante sous forme de magnifiques lamelles d'un jaune d'or. Il a pour formule

$$\left.\begin{array}{l}(C^4H^4)^3\\ C^4H^2(H^2O^2)\end{array}\right\} AzH^4Cl.Au^2Cl^3.$$

L'hydrate correspondant à ces sels, hydrate d'hydroxétylène-triéthylammonium,

$$\left.\begin{array}{l}(C^4H^4)^3\\ C^4H^2(H^2O^2)\end{array}\right\} AzH^4OHO = C^{16}H^{21}AzO^4,$$

est évidemment un homologue supérieur de la névrine.

Isopropylnévrine.

Formules $\left\{\begin{array}{ll}\text{Equiv. . . .} & C^{12}H^{17}AzO^{4} = \left.\begin{array}{l}(C^{2}H^{2})^{3}\\ C^{6}H^{4}(H^{2}O^{2})\end{array}\right\} AzH^{4}O.HO.\\ \text{Atom. . . .} & C^{6}H^{17}AzO^{2} = CH^{2}.CH(OH).CH^{2}.Az(CH^{3})^{3}.OH.\end{array}\right.$

Syn. : *Isopropylène-Névrine.*

Homologue supérieur de la névrine, obtenu par Morley au moyen du glycol isopropylénique ou propylglycol ordinaire.

20 gr. de chlorhydrine sont chauffés pendant plusieurs heures au bain-marie avec 37 gr. d'une solution de triméthylamine à 33 0/0. Le produit de la réaction est traité par le chlorure de platine, ce qui fournit un précipité, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. C'est le chloroplatinate de triméthyloxyisopropylammonium :

$$C^{12}H^{15}AzO^{2}PtCl^{2}.HCl.$$

La solution aqueuse du chlorure, évaporée au bain-marie, peut-être amenée à cristallisation sous la cloche sulfurique. Il est plus avantageux toutefois de chauffer la chlorhydrine propylénique avec de la trimétylamine exempte d'eau, et de laver rapidement la masse cristalline avec de l'alcool absolu.

Ainsi obtenu, ce chlorure est en cristaux incolores, transparents, très déliquescents, brunissant à l'air. L'oxyde d'argent à froid l'attaque lentement ; mais à l'ébullition, la réduction est très énergique.

L'hydrate de triméthyloxyisopropylammonium est un liquide sirupeux, fortement alcalin, qui n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. (Morley.)

DIÉTHOXYLAMINE.

Formules $\left\{\begin{array}{ll}\text{Equiv. . . .} & C^{8}H^{11}AzO^{4} = \left.\begin{array}{l}C^{4}H^{4}O^{2}\\ C^{4}H^{4}O^{2}\end{array}\right\} AzH^{3}.\\ \text{Atom. . . .} & C^{4}H^{11}AzO^{2} = OH.C^{2}H^{4}.O.C^{2}H^{4}.AzH^{2}.\end{array}\right.$

Syn. : *Dioxéthylénamine.*

Corps obtenu par Wurtz dans la réaction de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène. En suivant la marche indiquée au sujet de la préparation de la monoxéthylénamine, on obtient un chloroplatinate qui répond à la formule

$$(C^{4}H^{4}O^{2})^{2}AzH^{3}.HCl.PtCl^{2},$$

et qui cristallise en magnifiques prismes rhomboïdaux.

On obtient le chlorhydrate de la même base, en même temps que celui de la base monoxétylénique, par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le glycol monochlorhydrique.

Ces sels pourraient servir à préparer la base libre, mais cette séparation n'a pas été faite par Wurtz.

Méthyldiéthoxylamine,

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Equiv.} \ldots & C^{10}H^{13}AzO^{4} = C^{2}H^{2}\left[\begin{matrix}C^{4}H^{4}O^{2}\\C^{4}H^{4}O^{2}\end{matrix}\right\}AzH^{3}\Big]\\ \text{Atom.} \ldots & C^{5}H^{13}AzO^{2} = OH.C^{2}H^{4}.O.C^{2}H^{4}.AzH(CH^{3}).\end{cases}$$

On l'obtient en attaquant à chaud le glycol chlorhydrique par un excès de méthylamine aqueuse; après quelques heures de chauffe à 100°, on traite le produit de la réaction par l'oxyde d'argent, on chauffe pour chasser la méthylamine; on acidule ensuite avec de l'acide chlorhydrique, on évapore, on ajoute de l'alcool et on précipite par le chlorure de platine.

Le chloroplatinate, ainsi obtenu, est dissous dans l'eau, on ajoute de l'alcool et le tout abandonne bientôt de beaux prismes d'un rouge orangé, qui répondent à la formule

$$C^{2}H^{2}\left[\begin{matrix}C^{4}H^{4}O^{2}\\C^{4}H^{4}O^{2}\end{matrix}\right\}AzH^{3}\Big]HCl.PtCl^{2}.$$

Le *chlorhydrate* est un liquide sirupeux.

En remplaçant la méthylamine par la diméthylamine, on obtient semblablement le *chlorure* et le *chloroplatinate de la diméthyldiéthoxylamine*, base ayant pour formule

$$C^{12}H^{15}AzO^{4}.$$

TRIÉTHOXYLAMINE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Equiv.} \ldots & C^{12}H^{15}AzO^{6} = (C^{2}H^{4}O^{2})^{3}AzH^{3}.\\ \text{Atom.} \ldots & C^{6}H^{15}AzO^{3} = (C^{2}H^{5}O)^{3}Az.\end{cases}$$

Syn. : *Trioxéthylénamine.*

On a vu plus haut que le chlorhydrate de cette base prend naissance lors qu'on fait réagir l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène; on le sépare des deux autres chlorhydrates par l'alcool absolu, liquide dans lequel il est insoluble. (Wurtz.)

La base est facilement isolée en faisant réagir l'oxyde d'argent sur une solution aqueuse du chlorhydrate. Il faut éviter un excès d'oxyde d'argent, celui-ci restant dissous dans la base libre, qui est sous forme d'un liquide épais, après évaporation dans le vide.

Lorsqu'on chauffe la triéthoxylamine en tubes scellés, avec du glycol monochlorhydrique, il se forme un liquide sirupeux, qui laisse bientôt déposer des cristaux. L'alcool permet de séparer ces deux produits. Les cristaux, insolubles dans ce véhicule, sont surtout constitués par du chlorhydrate de trioxéthylénamine, tandis que le liquide sirupeux renferme de la *tétroxéthylénamine*,

$$(C^{4}H^{4}O^{2})^{4}AzH^{3}.$$

Lorsqu'on ajoute à la liqueur alcoolique une solution également alcoolique de chlorure de platine, il se précipite une masse épaisse, d'un jaune orangé, qui ne tarde pas à se convertir en cristaux. En reprenant ces cristaux par un peu d'eau, ajoutant de l'alcool absolu, puis de l'éther, il se dépose de belles paillettes, d'un jaune d'or foncé, ayant pour formule

$$(C^4H^4O^2)^4AzH^3.HCl.PtCl^2.$$

Le *chlorhydrate de tétroxéthylénamine* paraît se former par addition directe, car il renferme tous les éléments des deux corps réagissants :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + (C^4H^4O^2)^3AzH^3 = (C^4H^4O^2)^4AzH^3.HCl.$$

Quant au chlorhydrate de triéthoxylamine régénéré, il constitue sans doute un produit secondaire, formé par l'action de la base trioxéthylénique sur le glycol monochlorhydrique :

$$(C^4H^4O^2)^3AzH^3 + C^4H^5ClO^2 = (C^4H^4O^2)^3AzH^3.HCl + C^4H^4O^2.$$

L'oxyde d'éthylène, mis en liberté, se fixe sur une autre portion de la base trioxéthylénique pour engendrer la base tétroxéthylénique.

D'ailleurs, l'oxyde d'éthylène, corps incomplet, s'unit directement à la trioxéthylénamine anhydre, lentement à la température ordinaire, rapidement à chaud et la combinaison peut s'effectuer en plusieurs proportions. En effet, non seulement une molécule, mais 2, 3, 4 molécules d'oxyde d'éthylène peuvent se fixer sur une molécule de la base anhydre pour engendrer des bases oxygénées de plus en plus compliquées, dont le pouvoir basique diminue graduellement. Néanmoins, ces bases ramènent au bleu le papier de tournesol rougi, saturent l'acide chlorhydrique, pour fournir des sels visqueux qui se combinent encore avec le chlorure de platine; mais ces sels doubles se dessèchent dans le vide en masses gommeuses, rouges.

Ces chloroplatinates sont solubles dans l'alcool faible, et les plus compliqués même dans l'alcool absolu, solutés qui sont précipités par l'éther. Il est difficile, en raison de leur complication, de les séparer les uns des autres. (Wurtz.)

Cependant, l'existence de ces bases polyoxyéthyléniques ne saurait être mise en doute : Wurtz a analysé des sels de platine qui offrent une composition très voisine de celle qui est exprimée par les formules suivantes :

$$(C^4H^4O^2)^5AzH^3.HCl.PtCl^2$$
$$(C^4H^4O^2)^7AzH^3.HCl.PtCl^2.$$

Toutes ces bases sont mélangées et on les sépare péniblement les unes des autres à l'état de sel de platine, par voie de précipitation fractionnée. Ce sont des alcalis-alcools polyéthyléniques.

OXYISOAMYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{13}AzO^{2} = C^{10}H^{8}(H^{2}O^{2})(AzH^{3})$,
Atom. . . $C^{5}H^{13}AzO = (C^{5}H^{10}.OH).AzH^{2}$

Syn. : *Hydroxamylénamine.*

La théorie indique l'existence de plusieurs bases isomères de la névrine. L'une d'elles, l'hydrate d'oxyisoamylamine, anhydride d'hydroxamylène-ammonium a été préparée par Wurtz :

$$C^{10}H^{15}AzO^{4} = C^{10}H^{8}(H^{2}O^{2}).AzH^{4}O.HO$$

Le chlorure correspondant prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'amylglycol chlorhydrique, préparé d'après la méthode de Carius. On chauffe ce derniers corps au bain-marie avec de l'ammoniaque aqueuse, en excès; il se forme un liquide épais, qu'on évapore au bain-marie, et qu'on dissout ensuite dans l'alcool absolu, puis on ajoute une solution concentrée de chlorure de platine. Après filtration, la liqueur est abandonnée à l'évaporation spontanée.

Elle laisse déposer, en premier lieu, des croûtes cristallines du chloroplatinate de la base valérylique correspondante. Purifié par plusieurs cristallisations successives, ce sel est en cristaux volumineux, d'un rouge orange foncé, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il a pour formule

$$C^{10}H^{11}Az.HCl.PtCl^{2}$$

Il est isomérique avec celui de vinyltriméthylammonium.

Le chloroplatinate d'hydroxamylène-ammonium se dépose en dernier lieu, par l'évaporation spontanée de la solution platinique. Après plusieurs cristallisations, il est sous forme de cristaux d'un rouge orangé, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, ayant pour formule

$$C^{10}H^{15}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2}$$

Il est isomérique avec le chloroplatinate de névrine.

Lorsqu'on ajoute un excès d'une solution très concentrée de potasse au chlorhydrate sirupeux qui donne ces sels de platine, il se sépare un liquide oléagineux épais. Le tout étant soumis à la distillation, il passe une base à la distillation avec la vapeur d'eau, base qui se sépare du liquide alcalin lorsqu'on sature celui-ci avec l'hydrate de potasse. Le liquide oléagineux décanté distille sans altération à une température variable, la majeure partie passant à 160-170°.

Cette base est un liquide incolore, épais, très alcalin, soluble dans l'eau, doué d'une odeur ammoniacale.

Le résidu du liquide oléagineux, séparé par la potasse et qui ne distille point, se concrète en une masse cristalline, après le refroidissement.

Ces deux bases correspondent évidemment aux sels de platine signalés ci-dessus.

En résumé, l'hydrate d'oxyisoamylamine est isomérique avec la névrine; et en se déshydratant, l'oxyisomylamine se transforme en une base vinylique ayant pour formule

$$C^{10}H^{11}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^{9} \\ H \\ H \end{array} \right.$$

alors que l'oxyisoamylamine a pour formule

$$C^{10}H^{13}AzO^{2} = C^{10}H^{8}(H^{2}O^{2})(AzH^{3}).$$

MUSCARINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \; . \; . \; . & C^{10}H^{13}AzO^{4} = \left. \begin{array}{l} (C^{2}H^{2})^{3} \\ C^{4}H^{2}(O^{2}) \end{array} \right\} AzH^{4}O.HO \\ \text{Atom.} \; . \; . \; . & C^{5}H^{13}AzO^{2} = (C^{2}H^{3}O).Az(CH^{3})^{3}.OH \end{array} \right.$$

La muscarine est un alcaloïde retiré de la fausse orange (*Agaricus muscarius*) par Koppe et Schmiedeberg; elle est accompagnée d'un autre alcaloïde inactif, que les auteurs ont désigné sous le nom d'*amanitane*, corps qui n'est autre chose que la névrine[1].

La muscarine est l'*alcali-aldéhyde*, correspondant à la névrine

$$C^{10}H^{15}AzO^{4} - H^{2} = C^{10}H^{13}AzO^{4}.$$

On la prépare au moyen de la fausse orange, ou en oxydant la névrine au moyen de l'acide azotique.

On exprime le jus du champignon, on l'évapore et on reprend l'extrait par l'alcool; on ajoute de l'eau et on précipite la liqueur par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque. On filtre, on évapore à siccité, on reprend par l'eau et on précipite de nouveau par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque. Le liquide filtré étant amené en consistance sirupeuse, on l'agite avec un excès d'oxyde de plomb, puis on évapore pour chasser l'excès d'ammoniaque. On reprend le résidu par l'alcool absolu, on filtre, on évapore et on dissout le résidu dans l'eau. La solution aqueuse est traitée par l'acide sulfurique, épuisée ensuite par l'éther pour enlever l'acide acétique. On évapore l'éther, on ajoute de l'hydrate de baryum, jusqu'à réaction légèrement acide; finalement, on précipite l'alcaloïde par l'iodure double de potassium et de mercure ou par l'iodure double de potassium et de bismuth. Dans le premier cas, on lave le précipité sur un filtre avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on le met en suspension dans l'eau, qu'on additionne d'hydrate de baryum, en quantité égale au volume du précipité; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, et, après filtration, on traite la liqueur par le sulfate d'argent. On filtre de nouveau, la liqueur

1. *Deutsche chem. Gesellsch.* 1870, 282.

filtrée ne contenant plus que la muscarine et une petite quantité de sulfate d'argent, qu'il est facile de séparer. Il est préférable, pour le rendement, d'opérer comme il vient d'être dit, car l'iodure double de potassium et de bismuth donne de moins bons résultats. Ce rendement, d'ailleurs, est très faible, car un kilogramme d'extrait concentré ne fournit guère que 8 décigrammes de sulfate de muscarine[1].

Pour transformer la névrine en muscarine, on dessèche autant que possible le chlorhydrate de névrine, on y ajoute de l'acide nitrique et on chauffe au bain-marie; lorsque la réaction est calmée, on ajoute une nouvelle quantité d'acide et on chauffe à feu nu. On dissout le produit dans l'alcool, on précipite le soluté par le chlorure platinique et on purifie le chloroplatinate de muscarine par cristallisation dans l'eau bouillante. On peut aussi oxyder directement le chloroplatinate de névrine.

En employant de l'acide nitrique étendu, il se forme des produits secondaires, notamment un dérivé nitré dont le chloroplatinate, assez soluble dans l'eau, cristallise en grands cristaux efflorescents.

Le *chloroplatinate de muscarine* cristallise dans l'eau, par le refroidissement, en octaèdres définis, ayant pour formule

$$C^{10}H^{12}AzO^{4}.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2}.$$

Le *chlorhydrate* s'obtient en décomposant le sel précédent par le chlorure de potassium. Il cristallise de sa solution alcoolique, additionnée de chloroforme, en cristaux incolores et brillants, déliquescents; ces cristaux, souvent volumineux, mais mal définis, se présentent parfois sous forme d'aiguilles prismatiques pointées.

Traité par l'oxyde d'argent, il donne dans le vide une masse cristalline, déliquescente, à réaction alcaline.

La muscarine est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, à peine soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther. Elle est très alcaline, car elle précipite les sels de fer et de cuivre. Sa solution aqueuse, additionnée d'eau bromée, donne un précipité jaune, qui se redissout bientôt; la liqueur d'abord jaune, redevient incolore. (Schmiedeberg et Harnack.)

La muscarine libre est en cristaux irréguliers, très déliquescents, absorbant facilement l'acide carbonique pour donner un sel à réaction alcaline; avec les autres acides, elle fournit des sels neutres, également déliquescents.

Elle jouit de la curieuse propriété d'être très toxique : il suffit de 1/50 à 1/40 de milligrammes de cette base pour paralyser le cœur des grenouilles. Il est donc probable que l'agaricus muscarius, champignon vénéneux, doit ses propriétés toxiques à la muscarine. Comme l'extrait d'agaric desséché perd ses propriétés vénéneuses, il est probable que la muscarine s'altère par la dessication.

D'après Schmideberg et Harnack, les mêmes propriétés toxiques se retrouvent dans certaines bases triméthylammoniées, non oxygénées, par exemple dans les deux suivantes :

1. Rückert. *New repert. pharm.*, t. XXI, 194.

1° L'*hydrate d'isoamyltriméthylammonium*, qu'on obtient en traitant le bromure d'amyle par une solution aqueuse de triméthylamine et en décomposant le bromure formé par l'hydrate de plomb. Le chloroplatinate cristallise de ses solutions concentrées bouillantes en lamelles hexagonales, qui, conservées dans leurs eaux mères, se transforment en tables volumineuses rouges et brillantes; alors que le chlorure, séparé du chloroplatinate, est sous forme d'une masse cristalline, déliquescente.

2° L'*hydrate de valyltriméthylammonium*

$$C^{10}H^8(C^2H^2)^3AzH^4O.HO$$

dont on obtient le chlorure en faisant digérer avec de l'oxyde d'argent humide le produit de l'action à 60° du bromure d'amylène sur la triméthylamine aqueuse; on neutralise la solution alcaline par l'acide chlorhydrique.

Le *chlorure*

$$C^{10}H^8(C^2H^2)^3AzH^4.Cl,$$

est une masse sirupeuse, soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, cristallisant à la longue sous la cloche sulfurique.

Le *chloroplatinate*

$$C^{10}H^8(C^2H^2)^3AzH^4Cl.PtCl^2,$$

est en petites masses jaunes, hémisphériques,

Le *chloraurate* cristallise en lamelles irrégulières, peu solubles dans l'eau froide.

Comme la muscarine, ces deux bases sont très toxiques : quelques milligrammes, en injection hypodermique, font périr un chat, en arrêtant les battements du cœur; mais cette paralysie est entravée par l'atropine.

LÉCITHINES.

On donne le nom de *lécithines* à des principes immédiats que l'on rencontre dans le cerveau, les nerfs, le blanc d'œufs, la laitance, le sang, etc. Ce sont des corps très complexes, formés par l'association des corps suivants : glycérine, acides gras, acide phosphorique, névrine; le tout combiné conformément aux lois qui président aux combinaisons des alcools polyatomiques.

1° La glycérine, alcool triatomique, par son union avec deux équivalents d'acide gras monobasique et un équivalent d'acide phosphorique tribasique, engendre un dérivé tertiaire, qui est un acide bibasique :

$$C^6H^2(H^2O^2)^3 + 2C^{36}H^{36}O^4 + PhH^3O^8 - 3H^2O^2 = C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^2(PhH^3O^8)$$

La capacité de saturation de cet acide complexe dérive de celle de l'acide phosphorique, incomplètement saturé.

2° Ce dérivé se substitue à son tour, en sa qualité d'acide, à la molécule d'eau alcoolique de la névrine :

$$C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^2(PhH^5O^8) + C^{16}H^{15}(H^2O^2)AzO^2 - H^2O^2$$
$$= C^{10}H^{13}[C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^2(PhH^5O^8)]AzO^2$$

c'est-à-dire :

$$[C^6H^8O^6 + 2C^{36}H^{36}O^4 + PhH^3O^8 - 5H^2O^2] + C^{10}H^{25}AzO^4 - H^2O^2 = C^{88}H^{90}AzPhO^{18}.$$

La lécithine ordinaire est donc un éther de la névrine, envisagée comme alcool, et combinée à l'acide distéarinophosphorique.

On conçoit semblablement l'existence de lécithines dérivées de l'acide dimargarinophosphorique, de l'acide dioléinophosphorique, ou encore de l'acide oléinostéarinophosphorique, etc.

Tous ces composés sont des éthers, jouant à la fois le rôle d'un acide monobasique, en raison du caractère de l'acide phosphorique incomplètement saturé, et celui d'une base, à cause du caractère alcalin de la névrine.

On obtient ces lécithines en traitant le jaune d'œuf par l'éther, évaporant, épuisant le résidu par l'alcool concentré; la matière dissoute est un mélange de deux ou trois lécithines ci-dessus. (Gobley.)

C'est une substance amorphe, que l'eau de baryte dédouble en acides gras, acide glycériphosphorique et névrine. (Liebreich.)

La lécithine oléomargarique a été découverte par Gobley.

Le *protagon* de Liebreich, comme la matière visqueuse de Gobley, est un mélange de lécithines et d'une matière non phosphorée, la cérébrine. (Bourgoin.)

Dérivés ammoniacaux de la glycérine

GLYCÉRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^6H^9AzO^4 = C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(AzH^3)$
Atom. . . $C^3H^9AzO^2 = CH^2(OH).CH(OH).CH^2AzH^2$.

Ce dérivé a été obtenu par Berthelot et de Luca en dirigeant un courant de gaz ammoniac dans de la dibromhydrine dissoute dans l'alcool absolu. Il se forme du bromure d'ammonium et du bromhydrate de glycéramine :

$$C^6H^2(H^2O^2(H^2O^2)(HBr) + 2AzH^3 = AzH^4Br + C^6H^9AzO^4.$$

Il faut admettre que, dans ce cas, un peu d'eau permet la saponification partielle de la dibromhydrine, d'où résulte de la monobromhydrine, qui est attaquée par l'ammoniaque, comme l'indique la réaction ci-dessus.

La glycéramine est liquide, très soluble dans l'eau et dans l'éther; l'éther toutefois ne l'enlève pas à sa dissolution aqueuse. Mais si l'on décompose son bromhydrate par une solution très concentrée de potasse caustique, l'alcali se

sépare sous forme d'un liquide huileux, qui se dissout rapidement en présence d'une petite quantité d'eau.

Le *chlorhydrate* est très hygrométrique. Il se dissout lentement et en totalité dans l'alcool absolu. A chaud, il noircit et se décompose en répandant une forte odeur de corne brûlée.

Le *chloroplatinate*

$$C^6H^9AzO^4.HCl,PtCl^2,$$

s'obtient en ajoutant du chlorure de platine dans une dissolution alcoolique du sel précédent. Le liquide étant concentré dans le vide et à basse température, on y ajoute un mélange d'alcool absolu et d'éther, ce qui détermine la précipitation du sel double sous forme de petits grains orangés.

Ce chloroplatinate éprouve à chaud une demi-fusion : il se décompose ensuite avec un boursouflement considérable, puis il reste un mélange de platine et de charbon, qui brûle tout d'un coup.

En évaporant en consistance sirupeuse les eaux mères du chloroplatinate, et en y versant un mélange d'éther et d'alcool absolu, il se précipite un sel visqueux, mal défini, beaucoup plus carboné.

La monochlorhydrine, traitée par l'ammoniaque, fournit également de la glycéramine, mais en petite quantité (Berthelot et de Luca).

En répétant cette dernière expérience, et en maintenant le ballon dans l'eau froide pour éviter toute élévation de température, Hanriot a vu le liquide se remplir de cristaux de chlorure d'ammonium ; un traitement par l'alcool éthéré n'a fourni finalement qu'un sirop jaunâtre, très hygrométrique, ne renfermant pas d'azote en quantité notable[1]. On obtient une glycéramine, qui n'a pas été analysée, probablement identique à la précédente, en faisant réagir sur l'ammoniaque aqueuse le glycide chlorhydrique :

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl).$$

A froid, le mélange s'épaissit et le glycide disparaît totalement au bout de quelques jours. Saturée par l'acide chlorhydrique, puis évaporée, la liqueur sirupeuse laisse déposer du chlorhydrate d'ammoniaque et retient en dissolution un sel incristallisable. Un soluté extrêmement concentré en sépare une base gommeuse, rougeâtre, qu'une addition d'eau fait disparaître[2].

DIAMIDOHYDRINE.

Formules { Équiv. . . $C^6H^{10}Az^2O^2 = C^6H^2(H^2O^2)(AzH^3)(AzH^3)$
{ Atom. . . $C^3H^{10}Az^2O = CH^2(AzH^2).CH(OH).CH^2(AzH^2)$.

Ce dérivé a été obtenu par Claus en faisant réagir à 100° le dichlorhydrine sur de l'ammoniaque dissoute dans l'alcool absolu :

$$C^6H^8O^6 + 2AzH^3 = 2H^2O^2 + C^6H^{10}Az^2O^2.$$

1. *Ann. ch. et phys.* T. XVII, 95 ; 5e série.
2. Reboul. *Ann. ch. et phys.*, 168, 36.

Il se forme en même temps une certaine quantité de glycidamine[1] et du chlorhydrate d'ammoniaque. La solution, séparée par filtration du sel ammoniac, est mise à évaporer sous une cloche sulfurique; on la reprend par de l'éther anhydre, qui sépare encore un peu de sel ammoniac, les deux sels organiques se déposant ensuite.

Le *chloroplatinate de diamidohydrine* a pour formule :

$$C^6H^{10}Az^2O^2.2HCl.2PtCl^2.$$

GLYCIDAMINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^6H^7AzO^2 = C^6H^2(H^2O^2)(AzH^3). \\ \text{Atom.} \ldots & C^3H^7AzO = O\langle{}^{CH^2}_{CH.CH^2.AzH^2}. \end{cases}$$

Obtenue comme il a été dit plus haut, en faisant réagir sur la dichlorhydrine une solution alcoolique d'ammoniaque contenant 1,5 p. 100 d'alcali. (Claus.)

Le *chlorhydrate*

$$C^6H^7AzO.HCl,$$

est en cristaux, très solubles dans l'eau, hygroscopiques.

Hémichlorhydramide.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^{12}ClAzO^4. \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^{12}ClAzO^2. \end{cases}$$

Lorsqu'on chauffe à 100°, en vase clos, le glycide chlorhydrique avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, il se transforme en une masse blanche, gommeuse, visqueuse. Cette substance est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les alcalis. Lavée à l'eau bouillante, puis à l'eau froide, on lui enlève le chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle contient, mais il est difficile d'enlever ce sel en totalité. Chauffée sur une lame de platine, elle se décompose à une température élevée, en donnant un volumineux résidu charbonneux ; chauffée avec de la potasse caustique, elle dégage de l'ammoniaque. Elle paraît répondre à la formule ci-dessus et sa formation s'explique par l'équation suivante : (Reboul.)

$$2(C^6H^5ClO^2) + 2AzH^3 = AzH^4Cl + C^{12}H^{12}ClAzO^4.$$

D'après Darmstaedter, l'ammoniaque aqueuse agit vivement sur le glycide

1. Claus. *Liebig's Ann.*, 168, 36.

chlorhydrique; la liqueur, évaporée au bain-marie, laisse un résidu sirupeux qui devient pulvérulent lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique et l'alcool. La solution donne avec le chlorure platinique un précipité jaune clair, qu'une addition d'un peu d'alcool transforme en un liquide huileux, d'un jaune foncé. Ce dernier, trituré avec de l'alcool absolu, se concrète en un corps solide, qui semble avoir pour formule[1]

$$C^{12}H^{12}AzClO^4.HCl.PtCl^2.$$

D'après Hanriot, lorsqu'on fait passer à 100° un courant de gaz ammoniac dans du glycide chlorhydrique, le mélange se prend en une gelée transparente; en épuisant cette gelée par l'eau froide, celle-ci abandonne à l'évaporation un liquide sirupeux, coloré, probablement formé par des produits de condensation de la glycérine.

La partie indissoute n'est pourtant pas complètement insoluble dans l'eau: celle-ci, par trituration, en prend une forte quantité qui, séchée à 100°, est sous forme d'une masse gommeuse, qu'on peut pulvériser dans un mortier. Cette poudre, privée par l'éther d'une trace d'épichlorhydrine, donne à l'analyse, après plusieurs traitements par l'eau, des quantités d'azote et de chlore qui diminuent graduellement, au point que l'azote exigé par la formule

$$C^{12}H^{12}ClAzO^4.$$

n'est plus que le tiers de la quantité exigée par la théorie. Si on admet que le chlore et l'azote existent dans ce corps à l'état de chlorure d'ammonium, on arrivera à la formule $C^{12}H^8O^4$:

$$C^{12}H^{12}ClAzO^4 - AzH^4Cl = C^{12}H^8O^4,$$

corps ternaire qui dériverait de l'épichlorhydrine par perte d'acide chlorhydrique :

$$2C^6H^5ClAzO^2 = 2HCl + C^{12}H^8O^4.$$

D'après Hanriot, c'est la combinaison de ce corps, véritable anhydride d'un alcool polyatomique, avec le chlorure d'ammonium qui constituerait l'hémichlorhydramine, laquelle se dissocie partiellement sous l'influence d'une grande quantité d'eau.

L'hémichlorhydramide est susceptible de s'unir au brome; mais, dans ce cas, la molécule se dédouble et on obtient un bromure liquide, distillant dans le vide à 110°, sans doute de l'épibromhydrine. (Hanriot.)

Hémibromhydramide.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{12}BrAzO^4$.
{ Atom. . . $C^6H^{12}BrAzO^2$.

Lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac dans la dibromhydrine, il se

1. *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. CXLVIII, 119; 1858.

forme bientôt un dépôt cristallin; la masse s'échauffe, se colore et se transforme finalement en bromure d'ammonium et en une matière insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable; en l'épuisant successivement par les trois premiers dissolvants, on obtient un corps solide, amorphe, plus ou moins coloré, répondant à la formule :

$$C^{12}H^{12}BrAzO^{4}.$$

C'est l'*hémibromhydramide* de Berthelot et de Luca :

$$2C^{6}H^{6}Br^{2}O^{2} + 4Az^{3}H^{4}Br = 3AzH^{4}Br + C^{12}H^{12}BrAzO^{4}.$$

Chauffé dans un tube, ce dérivé se carbonise en répandant une odeur de corne brûlée; chauffé fortement avec de la potasse, il dégage de l'ammoniaque. Traité à chaud par de l'acide nitrique, il se change en une substance jaune, probablement en composé nitré.

L'eau à 100° est sans action sur l'hémibromhydramide; celle-ci se gonfle seulement, sans subir de décomposition. Chauffé en tubes scellés, à 140-160°, pendant 6 heures environ, avec une grande quantité d'eau, elle se dissout en donnant un liquide incolore, qui précipite par le nitrate d'argent, ce qui semble indiquer la mise en liberté de chlorure d'ammonium. (Hanriot.)

Chlorhydrinimide.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{27}Az^{3}Cl^{2}O^{8}$.
Atom. . . $C^{12}H^{27}Az^{3}Cl^{2}O^{4}$.

Lorsqu'on fait réagir, en tubes scellés, de l'alcool saturé d'ammoniaque sur la dichlorhydrine, on obtient une masse gélatineuse, amorphe. La réaction paraît complète lorsque 9 molécules d'ammoniaque ont réagi sur 4 molécules de chlorhydrine.

Le produit, ainsi obtenu, est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides concentrés. Desséché, il se réduit à un petit volume, mais se gonfle de nouveau au contact de l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud, Claus et Nahmacher ont donné à ce corps le nom de *chlorhydrinimide :*

$$4C^{6}H^{6}Cl^{2}O^{2} + 9AzH^{3} = 6AzH^{4}Cl + C^{24}H^{27}Az^{3}Cl^{2}O^{8}.$$

Pour le préparer, on chauffe au bain de sable, pendant quatorze heures environ, 10 grammes de dichlorhydrine et 80 centimètres cubes d'une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu, soit 4 grammes environ d'ammoniaque pour 100 centimètres cubes de soluté.

Distillé au bain de sable, par petites portions de 25 à 30 grammes, il fournit dans le récipient un liquide qui se sépare en deux couches : une couche oléagineuse, surmontant une couche aqueuse qui contient du sel ammoniac, du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre. Le liquide huileux est repris par l'éther; on évapore sous une cloche sulfurique pour volatiliser

l'ammoniaque, et on sature avec de l'acide chlorhydrique étendu ; mais les chlorhydrates ainsi formés brunissent rapidement et il est impossible de les amener à cristallisation.

En soumettant le soluté à l'action du chlorure de platine, on obtient, par précipitation fractionnée, deux chloroplatinates donnant à l'analyse les formules suivantes :

$$C^{36}H^{25}Az^{3}2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$
$$C^{40}H^{28}Az^{4}2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

Il se forme encore d'autres chloroplatinates, plus ou moins colorés et beaucoup plus riches en platine. (Claus et Doerrenberg.)

Chlorure de trimethylglycérammonium.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{16}AzClO^{4}$.
Atom. . . $C^{6}H^{16}AzClO^{2} = CH^{2}(OH),CH^{2}(OH).CH.Az(CH^{3})^{3}Cl$.

Suivant Meyer, lorsqu'on fait réagir la triméthylamine sur le glycol chlorhydrique, les deux corps se combinent intégralement, comme dans la synthèse de la névrine, et l'on obtient le chlorhydrate d'une nouvelle base, le *chlorure de triméthylglycérammonium* :

$$(C^{2}H^{2})^{3}AzH^{3} + C^{6}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(HCl) = \left.\begin{matrix}(C^{2}H^{2})^{3} \\ C^{6}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}\end{matrix}\right\} AzH^{4}Cl.$$

Ce chlorure est sous forme d'aiguilles blanches, très solubles dans l'eau. Bouilli avec de l'eau de baryte, il donne de la triméthylamine.

Le *chloraurate* est en petits cristaux brillants, d'un jaune orange, solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu, fusibles à 190°, mais fondant déjà dans l'eau bouillante, lorsque le sel est impur. Chauffé avec de la chaux, il dégage de la triméthylamine.

Le *chloroplatinate* cristallise en lamelles.

D'après Hanriot, lorsqu'on fait réagir au bain-marie la monochlorhydrine avec trois fois son poids d'une solution aqueuse de triméthylamine, pendant huit heures environ, il se dégage à l'ouverture du matras un peu de chlorure de méthyle. Les liquides, évaporés convenablement et traités par une solution concentrée de chlorure de platine, donnent un précipité orangé de chloroplatinate d'ammoniaque ; en ajoutant un grand excès d'alcool, il se précipite une masse gommeuse qui, après purification, présente la composition d'un *chloroplatinate* de monométhylglycéramine. Mais ce résultat n'est obtenu qu'autant que l'on opère à basse température ; pour peu que la température s'élève pendant le cours de la préparation, il se sépare du chloroplatinate d'ammoniaque, et il se forme des bases polyglycériques, moins riches en platine et qui restent mélangées à la monométhylglycérine.

Les eaux mères alcooliques sont-elles concentrées dans le vide et additionnées au besoin de quelques gouttes de chlorure de platine, il se dépose bientôt

des cristaux tabulaires, d'un rouge orangé, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau à 60°. On obtient ainsi de très beaux cristaux quadratiques, qui paraissent appartenir au système orthorhombique, et qui représentent le chloroplatinate de triméthylglycéramine.

Ce sel n'est pas très stable, car lorsqu'on cherche à le transformer en chlorhydrate au moyen de l'hydrogène sulfuré, il se forme toujours une quantité variable de chlorhydrate de triméthylamine et de glycérine régénérée. En évaporant le liquide dans le vide et en reprenant le résidu par de l'alcool éthéré, on obtient le chlorure de triméthylglycérammonium, sous forme d'une masse sirupeuse, retenant sans doute un peu de glycérine.

La solution de ce chlorure est-elle traitée par l'oxyde d'argent humide, on obtient après filtration et évaporation dans le vide, une masse solide, très déliquescente, d'hydrate de triméthylglycérammonium.

Cette base a une saveur alcaline très prononcée. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle a pour formule :

$$C^{12}H^{17}AzO^6 = \left.\begin{matrix}(C^2H^2)^3 \\ C^6H^2(H^2O^2)^2\end{matrix}\right\} AzH^4O.HO.$$

Dérivés ammoniacaux des matières sucrées.

Les matières sucrées étant des alcools polyatomiques peuvent donner avec l'ammoniaque plusieurs *alcalis-alcools*, renfermant les éléments de la matière sucrée, unis à l'ammoniaque, avec élimination simultanée des éléments de l'eau. C'est ainsi que les alcools hexatomiques du groupe de la mannite peuvent engendrer les composés suivants :

$$C^{12}H^{14}O^{12} + nAzH^3 - nH^2O^2.$$

La dulcite préparée par G. Bouchardat est le premier alcali de cette série. C'est une monamine pouvant remplir le rôle d'un alcool pentatomique, c'est-à-dire pouvant se combiner avec une, deux, trois, quatre ou cinq molécules d'un acide monobasique, par exemple, avec élimination d'eau, pour engendrer des combinaisons basiques ; si l'on modifie par réduction, par oxydation ou autrement les fonctions alcooliques, on aura ainsi des dérivés qui se rapprochent, par la complexité de leurs formules, des alcaloïdes naturels, ou de certaines substances azotées que l'on rencontre dans la nature.

DULCITAMINE.

Formules { Equiv. . . $C^{12}H^{15}AzO^{10} = C^{12}H^2(H^2O^2)^5(AzH^3)$.
Atom. . . $C^6H^{15}AzO^5$.

Lorsqu'on chauffe pendant six heures, à 100°, une partie de dulcitane mono-

chlorhydrique avec 10 p. d'alcool saturé d'ammoniaque, il ne se dépose qu'une faible quantité de sel ammoniac, provenant d'une réaction secondaire. Le produit de la réaction est constitué par du chlorhydrate de dulcitamine, mélangé à un peu de dulcitane et de sel ammoniac; on sépare ce dernier sel au moyen de l'alcool absolu. On ajoute de l'éther à la surface de la solution alcoolique : à mesure que les deux couches se mélangent, il se dépose des cristaux, groupés sous forme de feuilles de fougère. Lorsque le mélange est complet, il se dépose un peu de dulcitane, qui vient souiller les cristaux. En évaporant le liquide éthéré, il se dépose encore une certaine quantité de chlorhydrate de dulcitamine pure, mais cristallisant difficilement :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + AzH^3 + H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^3(AzH^3).HCl.$$

Avec la dulcite dichlorhydrique, il y a formation simultanée de chlorhydrate d'ammoniaque :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2 + 2AzH^3 + H^2O^2 = AzH^4Cl + C^{12}H^2(H^2O^2)^3(AzH^3).HCl.$$

Il se forme toujours un peu de dulcitane dans toutes ces réactions, par suite de la saponification partielle des éthers chlorhydriques :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + AzH^3 + H^2O^2 = AzH^4Cl + C^{12}H^2(H^2O^2)^5.$$

Pour obtenir la base libre, on traite le chlorhydrate par de l'oxyde d'argent, en présence de l'eau ; on précipite l'excès d'oxyde par une solution étendue d'acide chlorhydrique et la liqueur filtrée est évaporée en consistance sirupeuse. Elle ne dépose pas de cristaux ; évaporée dans le vide, elle se présente sous la forme d'une masse presque solide.

La dulcitamine est un alcali puissant. Ses solutés bleuissent fortement la teinture de tournesol rougie par les acides ; elle attire l'acide carbonique de l'air. Elle déplace l'ammoniaque de ses combinaisons et donne des sels neutres avec les acides énergiques ; mais tous ces sels cristallisent difficilement, sauf le chloroplatinate.

Chauffée sur une lame de platine, elle dégage des vapeurs dont l'odeur rappelle d'abord celle du sucre caramélisé, puis celle de la corne brûlée ; il reste finalement un résidu charbonneux.

Le *chlorhydrate de dulcitamine*

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^3(AzH^3).HCl,$$

est en cristaux aiguillés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, même dans l'éther contenant le tiers de son volume d'alcool concentré. Il possède une saveur faiblement sucrée.

Il donne avec le chlorure d'or un sel difficilement cristallisable, très soluble.

Le *chloroplatinate de dulcitamine*

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^3(AzH^3).HCl.PtCl^2,$$

se prépare en additionnant de chlorure de platine, en proportions équimolé-

culaires, une solution de chlorhydrate de dulcitamine. Par évaporation, le sel double cristallise en aiguilles d'un jaune orangé.

On peut l'obtenir directement au moyen du produit brut de la réaction de l'ammoniaque sur la dulcitane chlorhydrique ; on le sépare du chloroplatinate d'ammoniaque par l'alcool, et on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool ou dans l'eau.

Il cristallise en longues aiguilles prismatiques. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine dans l'alcool éthéré. Il se décompose à chaud en se boursouflant et en laissant un résidu volumineux de charbon et de platine ; les vapeurs dégagées exhalent une odeur qui rappelle à la fois celle du sucre brûlé et de la corne calcinée. (G. Bouchardat.)

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DES GLUCOSES.

Théoriquement, les glucoses doivent donner avec l'ammoniaque des dérivés analogues à la dulcitamine, c'est-à-dire des alcalis-alcools, des *glucosamines*. Ces bases n'ont pas encore été préparées, en raison sans doute de la grande facilité avec laquelle s'altèrent les molécules glucosiques au contact des réactifs. Avec l'ammoniaque, on obtient des dérivés qui paraissent se rapprocher des bases pyridiques et qui ont été signalés par Tanret.

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures, en tubes scellés, 60 p. de glucose et 100 p. d'ammoniaque à 25°, on obtient finalement un sirop noirâtre, qu'on agite avec du chloroforme : on acidule celui-ci avec de l'acide sulfurique étendu, ce qui fournit du sulfate d'ammoniaque et une petite quantité d'alcaloïdes très basiques, qu'on sépare par la soude et par l'éther ou le chloroforme.

Quant au chloroforme, malgré son agitation avec un excès d'acide, il conserve une réaction légèrement alcaline et fournit à l'évaporation un mélange formé d'environ $\frac{1}{3}$ d'alcaloïdes solides et $\frac{2}{3}$ d'alcaloïdes liquides ; en séparant ces derniers par distillation fractionnée, on obtient deux alcaloïdes liquides que Tanret désigne sous le nom de *glucosines*.

L'*α-glucosine* bout à 136° et répond à la formule

$$C^{12}H^{8}Az^{2}.$$

La *β-glucosine*, qui bout à 160°, a pour formule

$$C^{14}H^{10}Az^{2}.$$

Ces deux corps sont des liquides très fluides, incolores, à odeur vive et particulière, sans action sur la lumière polarisée. Leurs réactions sont celles des alcaloïdes, mais ce sont des bases faibles.

Les chlorhydrates, obtenus à l'aide d'un courant gazeux, sont des sels très hygrométriques, ayant pour formules

$$C^{12}H^{8}Az^{2}HCl ; C^{14}H^{10}Az^{2}HCl.$$

Ils donnent avec le chlorure de platine des chloroplatinates qui ne se déposent qu'à la longue et qui n'ont pas été étudiés autrement.

Les glucosines se combinent avec l'éther iodhydrique. A froid il se dépose des cristaux nacrés, contenant près de la moitié de leur poids d'iode.

Elles sont vivement attaquées par l'acide nitrique. Il se dégage des vapeurs nitreuses, de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique, et il reste un résidu d'acide oxalique.

CHAPITRE VIII

ALCALIS-ACIDES.

Lorsqu'on fait subir aux alcalis-alcools, décrits précédemment, les diverses réactions capables de transformer leur fonction alcoolique en fonction acide, on obtient les alcalis-acides. C'est ainsi que l'éthoxylamine, alcali-alcool dérivé du glycol,

$$C^4H^2(AzH^3)(H^2O^2),$$

devient par oxydation un alcali-acide ou glycollamine :

$$C^4H^2(AzH^3)(O^4)$$

Les alcalis-acides sont très importants : ils se rattachent directement aux *alcools-acides* renfermant six équivalents d'oxygène, dont ils représentent les dérivés alcalins normaux.

A la suite de la glycollamine viennent donc se ranger divers corps homologues :

Glycollamine.	$C^4H^5AzO^4 = C^4H^2(AzH^3)(O^4)$
Lactamine ou alanine.. . .	$C^6H^7AzO^4 = C^6H^4(AzH^3)(O^4)$
Oxybutyramine.	$C^8H^9AzO^4 = C^8H^6(AzH^3)(O^4)$
Oxyvaléramine.	$C^{10}H^{11}AzO^4 = C^{10}H^8(AzH^3)(O^4)$
Oxycaproamine ou leucine .	$C^{12}H^{13}AzO^4 = C^{12}H^{10}(AzH^3)(O^4)$,... etc.

Ces alcalis-acides présentent, avec les homologues de l'acide glycollique et avec les homologues du glycol, les mêmes relations que la glycollamine avec l'acide glycollique et le glycol.

Quelques-uns de ces corps tirent leur importance de leur production dans le dédoublement des matières albuminoïdes.

GLYCOLLAMINE.

Formules { Equiv. . . $C^4H^5AzO^4 = C^4H^2(AzH^3)(O^4)$.
Atom. . . $C^2H^5AzO^2 = CH^2(AzH^2)CO^2H$.

Syn. : *Sucre de gélatine. — Acide glycolamique. — Acide glycollamidique. — Acide amido-acétique. — Glycine. — Acide acétamique.*

Historique.

Ce corps a été découvert par Braconnot, en 1820, dans la réaction de l'acide sulfurique sur la gélatine. Il prend naissance par l'action des alcalis sur plusieurs matières animales, comme la fibre musculaire (Mulder), la bile et l'acide urique (Struker), l'acide hippurique (Dessaignes). Il a été rencontré parmi les produits de putréfaction de la gélatine (Nencki) et de l'élastine (Wachli), etc.

La glycollamine a été étudiée par plusieurs chimistes, notamment par Strecker, Baeyer, Heintz, Kraut et Hartmann, Schelling, Meyer, etc. Sa synthèse a été faite par Perkin et Duppa, en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acide monobromacétique :

$$C^4H^3BrO^4 + 2AzH^3 = AzH^4Br + C^4H^5AzO^4$$

Cahours est arrivé au même résultat au moyen de l'acide chloracétique.

Formation.

La glycollamine prend naissance dans plusieurs circonstances, notamment dans les suivantes :

1° Lorsqu'on chauffe, à 160°-170°, de l'acide urique avec une solution concentrée d'acide iodhydrique : il se dépose des cristaux d'iodure d'ammonium, il se dégage de l'acide carbonique ; si l'on traite le tout par l'hydrate de plomb, puis par l'hydrogène sulfuré, on obtient par concentration des cristaux de glycocolle (Strecker) :

$$C^{10}H^4Az^4O^6 + 5H^2O^2 = 3C^2O^4 + 3AzH^3 + C^4H^5AzO^4.$$

2° Dans le dédoublement de l'acide amido-malique, dérivé de l'acide violurique, provenant lui-même de l'allantoïne.

3° Dans la réaction du cyanogène sur l'acide iodhydrique. A cet effet, on fait passer un courant lent de cyanogène dans de l'acide iodhydrique saturé et chauffé à l'ébullition dans un appareil à reflux; on évapore, on reprend par l'eau, on fait digérer le produit avec de l'oxyde de plomb hydraté pour éliminer l'iode ; on filtre, on traite par l'hydrogène sulfuré et on évapore (Emmerling) :

$$2C^2Az + 2HI + 2H^2O^2 = AzH^4I + 2I^2 + C^4H^5AzO^4.$$

4° Par l'action de l'eau de baryte sur l'acide tricyanhydrique. (O. Lange — Wippermann.)

5° Dans la décomposition de l'acide cuminique, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, le tout chauffé à 125°. (Jacobsen.)

6° En réduisant le cyanocarbonate d'éthyle par le zinc et l'acide chlorhydrique. (Angelbis.)

1. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*. 1331, 1873 ; 100, 1875 ; 770, 1874 ; 1516, 1879.

7° Lorsqu'on réduit l'éther nitracétique par l'étain et l'acide chlorhydrique, le mélange s'échauffe et la solution renferme un chlorure double d'étain et de glycocolle (de Forcrand) :

$$C^4H^2(AzO^4H)O^4 + 3H^2 = 3H^2O^2 + C^4H^2(AzH^2)O^4.$$

Préparation.

Pour préparer le glycocolle par le procédé de Braconnot, on ajoute à de la colle forte pulvérisée le double de son poids d'acide sulfurique concentré; après 24 heures de contact, on ajoute de l'eau et on fait bouillir le tout pendant 5 heures environ, en ayant soin de renouveler l'eau de temps en temps; on sature par la craie, on filtre, on évapore : le liquide sirupeux abandonne lentement des cristaux de glycocolle, qu'on purifie par cristallisation. Comme il se forme en même temps de la leucine, il est préférable, suivant Mulder, de traiter la colle par une lessive de potasse, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; on ajoute alors de l'acide sulfurique, on sépare par cristallisation le sulfate de potasse, on concentre et on reprend par l'alcool, qui abandonne le glycocolle à l'état cristallisé. Les eaux mères retiennent un peu de leucine.

Il est préférable de recourir au procédé de Dessaignes. On fait bouillir pendant une demi-heure l'acide hippurique avec de l'acide chlorhydrique concentré, on étend d'eau et on laisse refroidir pour permettre à la majeure partie de l'acide benzoïque de se déposer. On filtre, on évapore au bain-marie, on traite le résidu par l'ammoniaque, puis par l'alcool. Ainsi obtenu, le glycocolle est sous forme d'une poudre cristalline qu'on lave à l'acool absolu :

$$C^{18}H^9AzO^6 + H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + C^{14}H^6O^4.$$

Strecker traite par l'eau de baryte bouillante les glycocollates alcalins retirés de la bile de bœuf :

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} + H^2O^2 = C^4H^5AzO^4 + C^{48}H^{40}O^{10}.$$

Le liquide est traité par l'acide carbonique, filtré de nouveau, additionné d'acide chlorhydrique pour précipiter l'acide cholalique; traité par l'oxyde de plomb qui met le glycocolle en liberté, puis par l'oxyde de plomb qui précipite l'acide sulfurique, enfin par l'hydrogène sulfuré. A l'évaporation, le glycocolle se dépose.

Propriétés.

La glycollamine cristallise en prismes clinorhombiques, durs, croquant sous la dent, fusibles à 170°. Sa saveur est très sucrée, analogue à celle du glucose.

Elle se dissout dans 4 p. environ d'eau froide et le soluté rougit faiblement le tournesol; elle est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther. Suivant Braconnot, son soluté aqueux n'est pas altéré par la levure de bière; d'après Buchner, la formation a lieu en présence d'un alcali : il se forme un grand nombre de produits, notamment du carbonate d'ammoniaque [1].

1. *Ann. der Ch. und Ph.*, t. LXXVII, 205.

Les cristaux de glycocolle commencent à s'altérer dès leur point de fusion ; à 190°, le produit, déjà coloré, se charbonne partiellement et donne des vapeurs ammoniacales qui contiennent de la méthylamine (Cahours) :

$$C^4H^5AzO^4 = C^2O^4 + C^2H^5Az.$$

D'après Engel, les quatre réactions suivantes sont caractéristiques pour le glycocolle :

1° Traité par le sulfate de cuivre et la potasse, il empêche la précipitation du cuivre ;

2° Il réduit lentement à froid, et rapidement à chaud, le nitrate mercureux ;

3° Il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge intense, qui disparaît par l'addition d'un acide, pour apparaître de nouveau lorsqu'on neutralise le soluté par l'ammoniaque ;

4° Traité par le phénol, en présence d'un excès d'hypochlorite de sodium, il donne lieu à une belle coloration bleue.

Le permanganate de potassium transforme le glycocolle en acides carbonique, oxalique et oxamique. (Engel.) Avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, on obtient de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide cyanhydrique. Bouilli avec une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, il donne de l'acide carbonique et de l'acide oxalique. (Löw.)

Chauffé avec de l'eau de baryte et de l'urée, il engendre de l'acide hydantoïque (Griess — Baumann et Hopp — Seyler) :

$$C^4H^5AzO^4 + C^2H^4Az^2O^2 = AzH^3 + C^6H^6Az^2O^6.$$

La potasse fondue ne donne que de l'oxalate de potassium, du cyanure de potassium et de l'ammoniaque.

Avec l'acide nitreux, il y a formation d'acide glycollique (Socoloff et Strecker) :

$$C^4H^5AzO^4 + AzO^4H = Az^2 + H^2O^2 + C^4H^4O^6.$$

Bouilli avec de l'eau et du peroxyde de plomb, il dégage des vapeurs ammoniacales et il reste, comme résidu, du carbonate de plomb, sans mélange de cyanure ou de formiate.

Mêlé à une solution de cyanamine, il s'y combine pour former de la glycocyanamine, qui est un homologue de la créatinine.

Il se combine avec le carbonate de guanidine pour donner de grandes tables rhombiques, transparentes, ayant pour formule

$$C^4H^5AzO^4 + C^6H^{12}Az^6O^6 + H^2O^2$$

combinaison qui se transforme à 140° en carbonate d'ammonium et en glycocyamine. (Nencki et Sieber.)

Le glycocolle s'unit également à froid au phénylcyanamide pour engendrer un phénylglycocyanamine amorphe, fusible vers 263°, mais en s'altérant. (Berger.)

Le glycocolle est isomérique avec le glycolamide, dérivé de l'acide glycollique.

En raison de sa double fonction d'*acide-alcali*, le glycocolle s'unit à un grand nombre de corps, comme les acides, les alcalis, les sels; il forme de nombreux dérivés éthérés et amidés.

Combinaisons métalliques du glycocolle.

Le glycocolle se comporte comme un acide monobasique. Ses sels qui répondent à la formule générale

$$C^4H^4MAzO^4$$

s'obtiennent, en général, lorsqu'on chauffe directement sa solution aqueuse avec les oxydes métalliques.

Le *glycocollate d'argent*,

$$C^4H^4AgAzO^4,$$

s'obtient en faisant digérer, vers 80°, l'oxyde d'argent avec une dissolution aqueuse; on porte finalement à l'ébullition et on filtre.

C'est un corps cristallisable, soluble dans l'eau.

D'après Hartmann et Kraut[1], il y aurait plusieurs combinaisons argentiques, notamment un sel obtenu par précipitation au moyen de l'alcool et contenant, pour trois équivalents d'argent, quatre équivalents de glycocolle.

Avec le glycocolle argentique et les chlorures d'anisyle on obtient l'acide anisurique, $C^{20}H^{11}AzO^6$, ou l'acide cuminurique, $C^{24}H^{15}AzO^6$:

$$C^4H^4AgAzO^4 + C^{16}H^7O^2Cl = AgCl + C^{20}H^{11}AzO^6.$$

Avec le chlorure acétique, l'acide acéturique, etc.

Le *glycocollate de baryum* s'obtient au moyen de l'hydrate de baryum et du glycocolle dissous dans une petite quantité d'eau. La combinaison se dépose peu à peu à l'état cristallin.

Le *glycocollate de cadmium*,

$$C^4H^4CdAzO^4 + Aq,$$

est en cristaux feuilletés, brillants.

Le *glycocollate de cuivre*,

$$C^4H^4CuAzO^4 + Aq,$$

s'obtient en faisant bouillir une solution de glycocolle avec du carbonate de cuivre; on recueille, par le refroidissement, de beaux cristaux bleus. On l'obtient sous forme de belles aiguilles en ajoutant de la potasse à un mélange de sulfate de cuivre et de glycocolle, et en additionnant le tout d'alcool.

1. *Ann. der Ch. und Ph.*, t. CXXXIII, 99.

Le *glycocollate de mercure*,

$$C^4H^4HgAzO^4 + Aq,$$

s'obtient en chauffant légèrement un soluté de glycocolle avec de l'oxyde mercurique ; il se dépose par le refroidissement de petits cristaux groupés. Il ne faut pas trop chauffer ; autrement, il y a réduction, précipitation de mercure et dégagement d'acide carbonique.

Le *glycocollate de plomb*,

$$C^4H^4PbAzO^4,$$

se prépare en faisant bouillir du massicot avec du glycocolle, filtrant et évaporant. En ajoutant à la liqueur filtrée de l'alcool, il se dépose des cristaux qui présentent l'apparence du cyanure de mercure.

Le *glycocollate de zinc*,

$$C^4H^4ZnAzO^4 + Aq,$$

s'obtient en dissolvant à chaud l'oxyde de zinc dans une solution de glycocolle. La dissolution s'effectue aisément et il se dépose, par le refroidissement, des cristaux feuilletés, d'un aspect soyeux.

Chauffé avec le chlorure de benzoyle, le glycocolle zincique engendre de l'acide hippurique (Dessaignes) :

$$C^4H^4ZnAzO^4 + C^{14}H^5ClO^2 = ZnCl + C^{18}H^9AzO^6.$$

Le *glycocollate de potassium* se prépare en évaporant au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, une solution de glycocolle dans la potasse diluée. Il se dépose sous forme d'aiguilles alcalines, très déliquescentes, qu'on purifie par un lavage rapide à l'alcool.

Combinaisons du glycocolle avec les acides et les sels.

Chlorhydrate de glycocolle.

Formules { Équiv. . . $C^4H^5AzO^4.HCl$.
{ Atom . . . $C^2H^5AzO^2.HCl$.

L'acide chlorhydrique l'unit au glycocolle, mais la combinaison s'altère à chaud. Toutefois, on obtient ce chlorhydrate en faisant bouillir l'acide hippurique avec l'acide chlorhydrique.

Sel acide, légèrement astringent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool ordinaire, peu soluble dans l'alcool absolu.

Lorsqu'on abandonne à elle-même une solution de sucre de gélatine dans l'acide chlorhydrique, il se dépose peu à peu des cristaux rhombiques ayant pour formule :

$$2C^4H^5AzO^4.HCl.$$

Lorsqu'on ajoute une solution concentrée de chlorure platinique avec excès d'acide chlorhydrique, à une solution aqueuse de glycocolle, et qu'on verse ensuite dans la solution de l'alcool absolu goutte à goutte, jusqu'à formation d'un trouble, il se dépose peu à peu des cristaux colorés en rouge, contenant 33 pour 100 de platine (Schabus) :

$$C^4H^5AzO^4.HCl.PtCl^2.$$

Le *chlorure de potassium et de glycocolle* s'obtient en fines aiguilles hygroscopiques, lorsqu'on abandonne, sous la cloche sulfurique, un mélange de deux corps réagissants.

Le *chlorure de sodium et de glycocolle* se dépose peu à peu à l'état cristallin dans une solution aqueuse et concentrée de glycocolle et de sel marin, additionnée d'alcool.

Le *chlorure de baryum et de glycocolle,*

$$C^4H^5AzO^4.BaCl + Aq,$$

se dépose sous forme de prismes rhomboïdaux d'un mélange bouillant des deux composants. L'alcool précipite la même combinaison en aiguilles aplaties, neutres, amères, inaltérables à l'air. Les cristaux paraissent appartenir au système rhombique. (H. Kopp.)

Nitrate de glycocolle.

Formules { Équiv. . . $C^4H^5AzO^4.AzHO^6$.
Atom . . . $C^2H^5AzO^2.AzHO^3$.

Le *nitrate de glycocolle,* acide nitrosaccharique de Braconnot, prend naissance lorsqu'on dissout, à l'aide d'une douce chaleur, le sucre de gélatine dans l'acide azotique faible. Par le refroidissement, il se dépose une masse cristalline, qu'on soumet à la presse et qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

C'est un sel, très soluble dans l'eau, qui cristallise en beaux prismes rhombiques, transparents, aplatis, légèrement striés. (Nicklès.) La saveur des cristaux est légèrement sucrée, acide, à la manière de l'acide tartrique. Il se décompose à chaud, en se boursouflant beaucoup et en émettant des vapeurs piquantes.

D'après Dessaignes, lorsqu'on dissout 2 équivalents de glycocolle dans un seul équivalent d'acide nitrique dilué, il se dépose des cristaux, rappelant le nitrate d'urée, ayant pour formule :

$$2C^4H^5AzO^4.AzHO^6.$$

Le *nitrate de potasse et de glycocolle,* appelé improprement *nitrosaccharate de potasse,*

$$C^4H^5AzO^4.AzO^6K,$$

cristallise en aiguilles d'une saveur fraîche, salpêtrée, avec un arrière-goût sucré.

On le prépare en neutralisant le nitrate de glycocolle par la potasse ; on l'obtient encore en ajoutant de l'alcool à un soluté de nitre et de sucre de gélatine.

Le *nitrate de glycocolle et de baryum* s'obtient en saturant le nitrate de glycocolle par l'eau de baryte.

Le *nitrate de calcium et de glycocolle*, préparé à l'aide du carbonate de chaux et du même sel, cristallise en aiguilles peu solubles dans l'alcool, inaltérables à l'air.

Le *nitrate de magnésium et de glycocolle* est un sel déliquescent, incristallisable.

Le *nitrate de zinc et de glycocolle* s'obtient à l'état cristallisé en attaquant par le zinc le nitrate de glycocolle.

Le *nitrate de plomb et de glycocolle* est un sel gommeux, incristallisable.

Le *nitrate de cuivre et de glycocolle*,

$$C^4H^4CuAzO.AzO^6Cu + H^2O^2,$$

cristallise en belles aiguilles, d'un bleu d'azur, qui se forment en dissolvant le glycocolle cuivrique dans l'acide azotique. A 150°, il se colore en vert, en perdant son eau de cristallisation. Vers 180°, il se décompose avec explosion.

Le *nitrate d'argent et de glycocolle*,

$$C^4H^5AzO^4.AzAgO^6,$$

cristallise en belles aiguilles, altérables à la lumière, attirant l'humidité atmosphérique.

On l'obtient en dissolvant l'oxyde d'argent dans le nitrate de glycocolle, ou le glycocolle argentique dans l'acide azotique.

Sulfate de glycocolle.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & 2C^4H^5AzO^4.S^2H^2O^8. \\ \text{Atom.} \ldots & 2C^2H^5AzO^2.SH^2O^4. \end{cases}$$

On le prépare directement en dissolvant du sucre de gélatine dans l'acide sulfurique.

Il cristallise en gros prismes, inaltérables à l'air, d'une saveur acide, solubles dans l'eau, dans l'alcool ordinaire, surtout à chaud, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther. Les cristaux appartiennent au système rhombique. (Nicklès.)

Le *sulfate de potasse et de glycocolle*, ayant probablement pour formule :

$$2C^4H^5AzO^4.S^2HKO^8,$$

se précipite en prismes transparents, lorsqu'on ajoute de l'alcool à un mélange aqueux de glycocolle et de bisulfate de potassium.

Oxalate de glycocolle.

Formules { Équiv. . . $2C^4H^5AzO^4.C^4H^2O^8$.
{ Atom . . . $2C^2H^5AzO^2.C^2H^2O^4$.

Par l'évaporation d'une solution de glycocolle dans l'acide oxalique, Horsford a obtenu une masse radiée; et, par l'addition d'alcool, de beaux cristaux inaltérables à l'air, répondant à la formule ci-dessus.

On obtient également un oxalate de glycocolle en faisant bouillir de l'acide hippurique avec une solution concentrée d'acide oxalique. Dans ce cas, il se dépose d'abord des cristaux d'acide benzoïque, puis des cristaux d'oxalate de glycocolle (Dessaignes), appartenant au système rhombique (Nicklès).

Acétate de glycocolle.

Formules { Équiv. . . $C^4H^5AzO^4.C^4H^4O^4 + Aq$.
{ Atom . . . $C^2H^5AzO^2.C^2H^4O^2 + Aq$.

On l'obtient en dissolvant du sucre de gélatine dans l'acide acétique et en additionnant le soluté d'alcool. Il se précipite alors en cristaux, qui sont solubles dans l'eau.

Dérivés éthérés et amidés.

Éther méthylique.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^4H^5AzO^4)$
{ Atom . . . $CH^2(AzH^2)\text{-}CO^2(CH^3)$.

Syn. : *Glycocollate de méthyle.*

Ce corps s'obtient en combinaison avec l'iodure de méthyle lorsqu'on chauffe ce dernier avec le glycocolle;

$$3C^4H^5AzO^4 + 2C^2H^3I = (C^4H^5AzO^4)^2HI + C^2H^2(C^4H^5AzO^4).C^2H^3I.$$

L'iodhydrate de glycocolle est insoluble dans l'alcool; on distille la solution alcoolique et l'on ajoute le résidu avec du chlorure d'argent, ce qui fournit le dérivé plus stable :

$$C^2H^2(C^4H^5AzO^4).C^2H^3Cl,$$

qui cristallise en aiguilles blanches, inaltérables à l'air. Bouilli avec de l'oxyde

d'argent et de l'eau, il régénère le glycocolle et l'alcool méthylique. Il ne se combine pas avec le chlorure de platine.

Éther éthylique.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^4H^5AzO^4)$.
Atom. . . $CH^2(AzH^2)\text{-}CO^2(C^2H^5)$.

Syn. : *Amido-acétate d'éthyle.*

D'après Schilling, lorsqu'on chauffe à 120-125° un mélange équimoléculaire de glycocolle et d'iodure d'éthyle dans l'alcool absolu, il s'établit une réaction qui est terminée au bout de 8 heures environ. Il se forme des gouttelettes huileuses, et, après refroidissement, il se dépose le long des parois du tube des aiguilles cristallines, que la chaleur de la main suffit pour faire disparaître. En évaporant lentement la solution et en lavant à l'éther les cristaux qui se déposent, on enlève l'iode libre qui les imprègne; on achève la purification en faisant cristalliser dans le vide leur solution aqueuse. Ce sont des prismes transparents, rhombiques, dont le soluté possède une réaction acide.

Pour isoler la base de ce sel, qui répond à la formule :

$$C^4H^4(C^4H^5AzO^4).HI,$$

on se sert de l'oxyde d'argent : il y a formation d'iodure d'argent et la liqueur filtrée, débarrassée de l'argent par l'hydrogène sulfuré, laisse déposer dans le vide de petits cristaux transparents. Ces cristaux, chauffés avec de l'eau, reproduisent le glycocolle.

D'après Heintz, dans cette réaction, c'est l'alcool qui réagit et non l'iodure d'éthyle, de telle sorte qu'il est préférable de faire réagir l'iodure sur le glycocolle argentique, en présence de l'éther. En outre, c'est encore l'éther éthylique qui prend naissance, et non le glycocolle diméthylique, par l'action de l'iodure de méthyle sur le glycocolle dans l'alcool absolu. Il y a d'abord, dans ces conditions, double décomposition entre l'éther méthyliodhydrique et l'alcool éthylique :

$$C^2H^3I + C^4H^6O^2 = C^2H^4O^2 + C^4H^5I.$$

L'éther éthyliodhydrique réagit sur le glycocolle pour former le composé

$$C^4H^4(C^4H^5AzO^4),HI.$$

Ce sel cristallise en prismes orthorhombiques, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. En le faisant digérer avec du chlorure d'argent, on le transforme en chlorhydrate, qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 137°, et qui fournissent par l'oxyde d'argent l'éther éthylique du glycocolle.

Cet éther est en petits cristaux peu stables, car il se dédouble, par l'évaporation de ses dissolutions, en alcool et en glycocolle.

Il est donc isomérique avec l'éthylglycocolle, comme l'éther méthylique avec le méthylglycocolle ou sarcosine.

En faisant réagir le carbonate d'ammoniaque sur l'éther monochloracétique, Heintz a obtenu une petite quantité d'éther éthylique du glycocolle.

Amide glycocollique.

Formules { Équiv. . . $C^4H^5Az^2O^4 + AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^6AzO^2$.
Atom. . . $C^2H^6Az^2O = AzH^2.CH^2.CO(AzH^2)$.

Syn. : *Amide amido-acétique*.

Il se forme en petite quantité lorsqu'on fait réagir, vers 155-165°, l'ammoniaque alcoolique sur le glycocolle. (Heintz.)

On le prépare en attaquant le chloracétate d'éthyle par l'ammoniaque alcoolique. A cet effet, 1 volume du premier corps est mélangé avec 8 volumes d'ammoniaque alcoolique saturée à froid; après quelques jours, on chauffe à 60-70°, on filtre pour séparer le sel ammoniac formé, on évapore sous la cloche sulfurique; on reprend par un peu d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, puis on ajoute du chlorure de platine et l'on précipite par l'éther. L'eau enlève au précipité le chloroplatinate de l'amide:

$$C^4H^6AzO^2.HCl.PtCl^2.$$

Ce sel étant dissous dans l'eau, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, qui précipite tout le platine à l'état de chloroplatinate d'ammonium; on obtient par évaporation du liquide filtré un chlorhydrate très soluble dans l'eau, qui cristallise en aiguilles clinorhombiques, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. On le décompose par l'oxyde d'argent, ce qui met l'amide en liberté.

C'est un corps solide, amorphe, très soluble dans l'eau. Il est peu stable, car ses solutions, à l'évaporation, même à basse température, fournissent du glycocolle et de l'ammoniaque.

Diéthylglycocollate d'éthyle.

Formules { Équiv. . . . $C^4H^4 \left[\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix} C^4H^4(C^4H^5AzO^4) \right]$.
Atom. . . . $(C^2H^5)^2Az.CH^2.CO.OC^2H^5$.

Il a été préparé par Kraut en abandonnant à lui-même, pendant quelques jours, avant de procéder à la distillation, du glycocolle argentique additionné d'un excès d'iodure d'éthyle.

Liquide incolore, à réaction alcaline, ayant pour densité 0,919, à 15°, et pour point d'ébullition 177°.

Son chloroplatinate cristallise en prismes clinorhombiques.

Acétylglycocolle.

Formules { Équiv. . . $C^8H^7AzO^6 = C^4H^2O^2(C^4H^5AzO^4)$
{ Atom . . . $C^4H^7AzO^3 = AzH(C^2H^3O).CH^2.CO^2H$.

Syn. : *Acide acéturique.*

D'après Kraut et Hartmann, il prend naissance lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps du chlorure d'acétyle et du glycocolle argentique dans de l'éther anhydre; après la réaction, on sépare l'éther et on enlève l'acide acéturique au moyen de l'alcool absolu.

Le même corps se forme encore lorsqu'on chauffe à 150° l'acétamide avec l'acide chloracétique :

$$C^4H^3ClO^4 + C^4H^5AzO^2 = HCl + C^4H^2O^2(C^4H^5AzO^4).$$

Il se précipite du sel ammoniac, et l'eau mère, additionnée d'éther, laisse déposer l'acide acéturique sous forme d'un liquide huileux. On le transforme en sel calcique, qu'on décompose par une quantité calculée d'acide oxalique.

Ainsi purifié, il se présente sous forme de petits cristaux incolores, brunissant vers 150°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. (Iazukowitch.)

PHÉNYLGLYCOCOLLE.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2(C^{12}H^7Az)(O^4)$.
{ Atom. . . $CH^2(AzHC^6H^5).CO.OH$

Cette combinaison a été préparée par Michaelson et Lippmann; elle a été étudiée par Schultzen et Nencki, puis par Meyer et Schwebili.

On l'obtient en faisant réagir l'aniline sur l'acide monochloracétique ou sur l'acide monobromacétique. En présence de l'éther, il se forme d'abord du monochloracétate d'aniline, qui se transforme à l'ébullition, en présence de l'eau et de l'aniline, en phénylglycocolle.

C'est un corps qui se présente en cristaux mal définis, fusibles à 126°-127°, solubles dans l'eau, moins facilement dans l'éther. Un excès d'aniline le transforme en phénylglycocollanilide. Chauffé avec de l'urée, il donne de la phénylhydantoïne.

Phénylglycocollate de méthyle.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2[C^4H^2(C^{12}H^7Az)(O^4)]$.
{ Atom. . . $CH^2(AzH.C^6H^5).CO.OCH^3$.

Obtenu par J. Meyer en chauffant au bain-marie une molécule de monochlor-

acétate de méthyle avec 2 molécules d'aniline. Il se sépare du chlorhydrate d'aniline et les eaux mères fournissent à la distillation, dans un courant de vapeurs d'eau, un corps qui cristallise en prismes fusibles à 48°, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique.

Phénylglycocollate d'éthyle.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4[C^4H^2(C^{12}H^7Az)(O^4)]$.
Atom. . . $CH^2(AzH.C^6H^5).CO.OC^2H^5$.

Obtenu comme le précédent, en remplaçant le monochloracétate de méthyle par celui d'éthyle. Dès que la réaction commence, il faut cesser de chauffer. Le tout se prend par le refroidissement en une masse cristalline, qu'on fait bouillir avec de l'eau pour enlever le chlorhydrate d'aniline; on dissout le résidu dans l'alcool et l'on précipite le soluté par l'eau.

Cet éther cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 57°-58°, peu solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide chlorhydrique.

Phénylglycocollamide.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^2O^2$.
Atom. . . $CH^2(AzH.C^6H^5).CO.AzH^2$.

Il a été préparé par J. Meyer en chauffant une molécule d'aniline avec une molécule de chloracétamide, jusqu'à fusion de cette dernière ; on maintient la température, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. En laissant refroidir et en reprenant par l'eau chaude, on recueille par refroidissement des cristaux très solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau chaude.

Phénylglycocollanilide.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2O^2$.
Atom. . . $CH^2(AzH.C^6H^5).CO(AzH.C^6H^5)$.

On le prépare en faisant réagir à chaud, pendant longtemps, un excès d'aniline sur le monochloracétate d'éthyle, le chlorure de monochloracétyle, et le monochloracétanilide ou le monochloracétamide.

Il cristallise en belles aiguilles incolores, fusibles à 110°-111°, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Il se combine à l'acide chlorhydrique pour former un sel bien cristallisé.

Phénylglycocolle-toluide.

Formules { Équiv. . . $C^{15}H^{16}Az^2O^2$.
Atom. . . $CH^2(AzH.C^6H^5).CO(AzH.C^7H^7)$.

On la prépare en traitant par l'aniline la monochloracétotoluide.

Aiguilles soyeuses, fusibles à 172°, solubles dans l'alcool, l'éther et les acides. (J. Meyer [1].)

CRÉSYLGLYCOCOLLE.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2(C^{14}H^9Az)(O^4)$.
Atom. . . $CH^2(AzH.C^7H^7).CO.OH$.

Il se prépare en mélangeant des solutions éthérées formées d'une molécule d'acide chloracétique et de deux molécules de paratoluidine. Il se forme un magma cristallin, qu'on fait bouillir pendant quelques heures avec de l'eau. A l'évaporation, on obtient de longues aiguilles, légèrement jaunâtres, fondant sans décomposition à 166-168°.

Ce glycocolle fournit des dérivés analogues aux précédents, qui ont été étudiés par J. Meyer.

Cresylglycocollate d'éthyle.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4[C^4H^2(C^{14}H^9Az)(O^4)$.
Atom. . . $CH^2(AzH.C^7H^7).CO.OC^2H^5$.

Obtenu en chauffant une molécule de monochloracétate d'éthyle avec deux molécules de toluidine. Le mélange, qui se prend subitement en masse à chaud, est dissous dans l'alcool, et le soluté est précipité par l'eau.

On obtient ainsi un corps huileux, qui ne tarde pas à se concréter en lamelles nacrées, incolores, fondant à 48°-49°, très peu solubles dans l'eau bouillante.

Crésylglycocollamide.

Formules { Equiv. . . $C^{18}H^{12}Az^2O^2$.
Atom. . . $CH^2(AzH.C^7H^7).CO.AzH^2$

Se prépare en chauffant au bain-marie, une molécule de toluidine avec une molécule de monochloracétamide, jusqu'à fusion du mélange ; on laisse refroi-

1. *Deuts. Ch. Gesellsch.*, 1875, p. 1156.

dir, en remuant continuellement, puis on dissout la masse dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant. Par le refroidissement, il se dépose des prismes fusibles à 162°-163°, mais en le décomposant partiellement.

Crésylglycocollanilide.

Formules { Equiv. . . $C^{30}H^{16}Az^{2}O^{2}$.
Atom. . . $CH^{2}(AzH.C^{7}H^{7}).CO(AzH.C^{6}H^{5})$.

Il se forme lorsqu'on fait réagir une molécule de chloracétanilide sur deux molécules de toluidine. Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, incolores, fusibles à 82-83°, à peine solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Crésylglycocolle-toluide.

Formules { Equiv. . . $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{2}$.
Atom. . . $CH^{2}(AzH.C^{7}H^{7}).CO(AzH.C^{7}H^{7})$.

On l'obtient en faisant réagir deux molécules de toluidine sur une molécule de monochloracétamide ; ou encore, par l'action de la toluidine en excès sur le chlorure de monochloracétyle ou sur le chloracétotoluide; on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Il est en lamelles incolores, peu solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il fond à 136°.

Chauffé à 100° dans un courant d'acide chlorhydrique, il donne un chlorhydrate qui le dissocie dans l'eau bouillante.

ACIDE DIGLYCOLLAMIDIQUE

Formules { Equiv. . . $C^{8}H^{7}AzO^{8} = C^{4}H^{2}(C^{4}H^{5}AzO^{4})(O^{4})$.
Atom . . . $C^{4}H^{7}AzO^{4} = Az \begin{cases} C^{2}H^{2}O.OH \\ C^{2}H^{2}O.OH \\ H. \end{cases}$

Le glycocolle peut être considéré comme de l'acide glycocollique

$$C^{4}H^{2}(H^{2}O^{2})(O^{4}),$$

dans lequel les éléments d'une molécule d'eau sont remplacés par de l'ammoniaque,

$$C^{4}H^{2}(AzH^{3})(O^{4}).$$

En remplaçant cette molécule d'eau non plus par l ammoniaque, mais par le glycocolle lui-même, on aura un dérivé

$$C^4H^2(C^4H^5AzO^4)(O^4),$$

qui sera à la fois une amine et un acide bibasique : c'est l'acide diglycollamidique de Heintz[1].

Pour le préparer, on fait réagir l'acide monochloracétique sur l'ammoniaque; on enlève autant que possible le sel ammoniac formé et l'on fait bouillir le résidu avec de l'oxyde de plomb jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. Il reste un dépôt constitué par de l'oxychlorure de plomb et du triglycollamidate de plomb, tandis que la solution renferme du glycollate et du diglycollamidate de plomb. On fait passer dans cette solution un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre et l'on ajoute de l'hydrocarbonate de zinc, qui donne un diglycollamidate à peine soluble, alors que le glycollate reste en solution. On décompose le sel insoluble par l'hydrogène sulfuré, ce qui fournit une solution qu'on évapore dans le vide.

L'acide diglycollamidique est sous forme de grands cristaux anhydres, moins solubles que ceux du glycocolle. Il est isomérique avec l'acide diglycollamique de Heintz, acide monobasique, dérivé de l'amide diglycollique.

Il donne avec l'acide chlorhydrique étendu une combinaison qui cristallise en lames quadrangulaires, minces, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ce sel, en solution alcoolique, ne précipite par le chlorure platinique qu'en présence de l'éther.

En l'évaporant dans le vide avec une quantité calculée d'acide azotique, il fournit une combinaison cristalline, incolore, transparente, déliquescente, ayant pour formule :

$$C^8H^7AzO^8,AzHO^6.$$

C'est un corps qui cristallise facilement, et qui se décompose déjà au-dessus de 100°.

Le sulfate neutre s'obtient en dissolvant à chaud l'acide diglycollamidique dans l'acide sulfurique et en laissant cristalliser le liquide par refroidissement.

L'alcool dissocie peu à peu ce sel, que l'eau, d'ailleurs, dédouble en sulfate acide et en acide diglycollamidique libre.

Le diglycollamidate d'ammonium,

$$C^8H^6(AzH^4)AzO^8,$$

est une masse cristalline qu'on prépare en évaporant au bain-marie l'acide diglycollamidique, saturé d'ammoniaque aqueuse. Il se dépose par concentration de la solution aqueuse en cristaux tabulaires, orthorhombiques, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

1. *Bull. de la Soc. ch. de Paris*, p. 830, 1865, t. II, 145 ; t. V, p. 377 ; et *Répert. de Chimie pure*, 314, 1862.

Le diglycollamidate de baryum,

$$C^8H^6BaAzO^8,$$

s'obtient aussi directement, comme le précédent, au moyen de l'eau de baryte ; on enlève l'excès d'alcali au moyen d'un courant d'acide carbonique.

Masse gommeuse, incristallisable.

Le diglycollamidate de calcium est un sel très soluble dans l'eau bouillante, à peine soluble dans l'eau froide.

Le diglycollamidate de zinc,

$$C^8H^5Zn^2AzO^8,$$

est très peu soluble dans l'eau, même à chaud. On enlève l'excès d'hydrocarbonate de zinc qui a servi à le préparer, avec un peu d'acide acétique ; on le dissout dans une grande quantité d'eau. A l'évaporation, il se dépose alors sous forme de lamelles quadrangulaires, microscopiques. Il présente une légère réaction acide. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le diglycollamidate de cuivre,

$$C^8H^5Cu^2AzO^8 + 2\,H^2O^2,$$

est un sel très peu soluble, d'un bleu foncé.

Le diglycollamidate d'argent,

$$C^8H^5Ag^2AzO^8,$$

se prépare en précipitant le sel d'ammonium par le nitrate d'argent dans une liqueur faiblement ammoniacale.

Amide diglycollamidique.

Formules { Équiv. . . $C^8H^9Az^3O^4$.
{ Atom. . . $AzH(CH^2.CO.AzH^2)^2$.

Il prend naissance, en même temps que le glycocollamide, dans la réaction de l'ammoniaque sur l'éther monochloracétique, le tout dissous dans l'alcool absolu. Après six heures de chauffe à 65-70°, on élimine l'excès d'ammoniaque sous la cloche sulfurique et l'on précipite par l'éther ; on reprend par l'eau, on concentre dans le vide pour séparer un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on ajoute de l'alcool absolu, qui détermine la précipitation des chlorhydrates d'amides di et triglycollamidiques. En reprenant ce mélange par l'eau, et en traitant ce soluté par l'oxyde d'argent, puis par l'hydrogène sulfuré, il ne reste plus qu'à évaporer dans le vide et à épuiser par l'alcool absolu, qui s'empare du corps cherché.

L'amide diglycollamidique est peu soluble dans l'eau ; il s'y dépose en tables

rhomboïdales, tandis que l'alcool bouillant abandonne des lamelles brillantes ou des aiguilles aplaties, suivant la concentration. Il possède une saveur fraîche, une réaction fortement alcaline.

Chauffé graduellement, il fond, puis perd de l'eau et du carbonate d'ammoniaque, en laissant finalement un charbon très poreux.

Le *chlorhydrate*, le *chloroplatinate* et le *chloraurate* sont bien cristallisés.

Diglycollamidodianilide.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{17}Az^2O^4$.
{ Atom. . . $AzH(CH^2\text{-}CO.AzHC^6H^5)^2$.

Dérivé obtenu par Meyer en faisant digérer au bain-marie, pendant plusieurs heures, le chloracétanilide avec de l'ammoniaque alcoolique ; on chasse l'ammoniaque par évaporation, on précipite par l'eau et l'on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante.

Longues aiguilles, fusibles à 140°,5, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlorhydrate cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 172°.

Diglycollamidoditoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{21}Az^2O^4$.
{ Atom. . . $AzH(CH^2-CO.AzHC^7H^7)^2$.

Se prépare comme le précédent, en remplaçant le chloracétanilide par le chloracétotoluide.

Aiguilles qui se déposent dans l'eau bouillante en masses étoilées, fusibles à 149°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Acide éthyldiglycollamidique.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^8H^7AzO^8)$.
{ Atom. . . Az { $C^2H^2O.HO$; $C^2H^2O.HO$; C^2H^5.

Il s'obtient comme l'acide glycollamidique, mais en remplaçant l'ammoniaque par l'éthylamine. Avec l'oxyde de plomb, il se forme une solution d'éthylglycocolle et un précipité d'éthyldiglycollamidate de plomb. On fait bouillir ce précipité avec de l'eau, on ajoute un peu d'acide sulfurique, on filtre et l'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique. On filtre de nouveau, on précipite l'excès d'acide sulfurique par le baryte et l'on sature par la chaux. On

sépare un peu d'oxalate, on évapore à sec, on lave à l'alcool absolu, on reprend par l'eau et on enlève un peu de chlore par l'oxyde d'argent, celui-ci étant précipité à son tour par l'acide sulfhydrique. Le sel de chaux est traité par l'acide oxalique, qui donne une solution acide difficilement cristallisable; on ajoute de l'hydrate cuivrique, on filtre, et, par évaporation, il se dépose de petites tables rectangulaires d'un beau bleu qui, après lavage, sont reprises par l'eau et décomposées par l'hydrogène sulfuré. A l'évaporation, il reste de l'acide éthylglycollamidique pur.

C'est un corps incolore, inodore, à saveur très acide. Il cristallise en prismes rhombiques, courts, de 133°,30′, pointés d'octaèdres dont les faces opposées forment un angle d'environ 90°.

Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, même à chaud, insoluble dans l'éther. Chauffé graduellement, il fond d'abord, brunit ensuite et dégage des vapeurs ammoniacales.

L'éthyldiglycollamidate de cuivre,

$$C^4H^4(C^8H^5Cu^2AzO^8),$$

est peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'alcool. Sa solution aqueuse, bouillante et concentrée, laisse déposer de petits grains amorphes; mais si le dépôt se fait lentement, on observe la formation de lames quadratiques. Cette solution est précipitée par le chlorure stannique et l'azotate mercureux.

L'éthyldiglycollamidate d'éthyle, en atomes,

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2O.OC^2H^5. \\ C^2H^2O.OC^2H^5. \\ C^2H^5. \end{array} \right.$$

s'obtient en chauffant le diglycollamidate d'argent, à 100°, avec de l'iodure d'éthyle, dissous dans de l'éther anhydre.

Acide nitrosodiglycollamidique.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^8H^6(AzO^2)AzO^8. \\ \text{Atom.} \ldots & AzO.Az(CH^2\text{-}CO.OH)^2. \end{array} \right.$$

Il a été préparé par Heintz en ajoutant de l'azotite de calcium dans une solution nitrique concentrée d'acide diglycollamidique. On ajoute de l'eau, on chauffe modérément au bain-marie et on sature avec de la chaux. Le résidu de l'évaporation est épuisé par l'alcool, qui ne s'empare que de l'azotate de calcium; ce qui reste est repris par l'eau.

L'acide libre est en petites tables rectangulaires, paraissant appartenir au système orthorhombique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les sels de calcium, de baryum et d'argent sont bien cristallisés.

ACIDE TRIGLYCOLLAMIDIQUE

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{9}AzO^{12} = C^{4}H^{2}[C^{4}H^{2}(C^{4}H^{5}AzO^{4})O^{4}]O^{4}$.
{ Atom. . . $C^{6}H^{9}AzO^{6} = Az(CH^{2}\text{-}CO.OH)^{3}$.

Syn. : *Triglycollylamine.*

D'après Heintz, cet acide prend naissance en même temps que les acides glycollamidique (glycocolle), glycollique et diglycollamidique, lorsqu'on chauffe l'acide monochloracétique avec un excès d'ammoniaque :

$$3\,C^{4}H^{3}ClO^{4} + AzH^{3} = 3\,HCl + C^{12}H^{9}AzO^{12}.$$

On peut le considérer comme de l'acide diglycollamidique dans lequel les éléments de l'ammoniaque sont remplacés par du glycocolle :

$$C^{4}H^{2}(C^{4}H^{5}AzO^{4})(O^{4}) = C^{4}H^{2}[C^{4}H^{2}(AzH^{3})(O^{4})](O^{4})$$

$$C^{4}H^{2}[C^{4}H^{2}(AzH^{3})(O^{4})]O^{4} + C^{4}H^{5}AzO^{4} = AzH^{3} + C^{4}H^{2}[C^{4}H^{2}(C^{4}H^{5}AzO^{4})O^{4}]O^{4}.$$

D'ailleurs, il prend naissance lorsqu'on fait réagir l'acide monochloracétique sur l'acide diglycollamidique (Ziegler) :

$$C^{8}H^{7}AzO^{8} + C^{4}H^{3}ClO^{4} = HCl + C^{12}H^{9}AzO^{12}.$$

On le prépare en dissolvant l'acide monochloracétique dans 12 à 15 p. d'eau, en ajoutant un excès d'ammoniaque et en faisant bouillir le soluté pendant une journée, au réfrigérant ascendant, avec la précaution d'ajouter de temps en temps un peu d'ammoniaque pour remplacer celle qui disparaît. Par concentration, on élimine la majeure partie du sel ammoniac qui prend naissance dans la réaction. L'eau mère sirupeuse, plus ou moins colorée, est étendue d'eau, bouillie avec de l'oxyde de plomb, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Le soluté retient du glycollate, du glycollamidate et du diglycollamidate de plomb, tandis que le résidu est formé de triglycollamidate, mélangé à de l'oxychlorure plombique.

Le dépôt est lavé, mis en suspension dans l'eau bouillante et décomposé par l'hydrogène sulfuré. A l'évaporation, on obtient de l'acide triglycollamidique cristallisé.

On peut aussi plus simplement traiter directement l'eau mère sirupeuse par l'acide chlorhydrique : l'amine peu soluble se dépose par agitation ; on la lave et on la purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

D'après Luddecke, le rendement est plus considérable lorsqu'on dissout seulement l'acide monochloracétique dans son poids d'eau.

La triglycollamine est en petits cristaux incolores, anhydres, inodores, à saveur faiblement acide. Il se dissout à 5° dans 747 p. d'eau, plus soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Vers 90°, il commence par perdre sa transparence, puis fond et se décompose à une température plus élevée.

A la distillation sèche, il donne du carbonate d'ammoniaque, de l'oxyde de carbone, de la diméthylamine et probablement du formène. Le sel barytique fournit les mêmes produits, à l'acide carbonique près, Avec la chaux sodée, vers 300°, il se dégage de l'ammoniaque, un peu de diméthylamine, du gaz des marais, de l'hydrogène, tandis que les tubes retiennent de l'acide acétique.

A 200°, l'acide chlorhydrique dédouble la molécule avec production d'acide diglycollamidique, d'acide glycollique, avec des traces de glycocolle et d'ammoniaque :

$$C^{12}H^{9}AzO^{12} + H^{2}O^{2} = C^{4}H^{4}O^{6} + C^{8}H^{7}AzO^{8}.$$

L'acide iodhydrique, vers 160°, agit par réduction et fournit de l'acide acétique :

$$C^{4}H^{4}O^{6} + H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique est sans action; l'amalgame de sodium et l'eau n'agissent qu'avec lenteur, tandis que le zinc et l'acide sulfurique fournissent de l'acide éthyldiglycollamidique :

$$C^{12}H^{9}AzO^{12} + 3H^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{12}H^{11}AzO^{8}.$$

L'acide triglycollamidique est à la fois une amine et un acide tribasique énergique.

Les propriétés basiques sont faibles; néanmoins il se dissout facilement dans les acides chlorhydrique et sulfurique, mais une affusion d'eau suffit pour le précipiter.

Chauffé avec une petite quantité d'acide sulfurique, il engendre une matière blanche, qu'on peut dessécher sur une plaque poreuse. Ce produit, sans doute un sulfate, est très avide d'eau et se dédouble en ses composants, dès qu'il est suffisamment humecté.

Pulvérisé, l'acide triglycollamidique n'absorbe le gaz chlorhydrique ni à froid ni à 100°.

Les sels monobasiques sont ceux qui se forment le plus facilement; les sels diacides et les sels neutres sont peu stables.

Le *sel d'ammoniaque*,

$$C^{12}H^{7}(AzH^{4})^{2}AzO^{12} + H^{2}O^{2},$$

s'obtient, par saturation directe, en versant de l'alcool à la surface de sa solution aqueuse : il se forme de longues aiguilles, très solubles.

Le *sel triargentique*,

$$C^{12}H^{6}Ag^{3}AzO^{12},$$

se prépare par double décomposition avec le nitrate d'argent. C'est une poudre cristalline, blanche, qui détone par la chaleur.

Les *sels de baryum* sont au nombre de deux :

1° Le *sel monoacide*,

$$C^{12}H^{7}Ba^{2}AzO^{12} + 3Aq,$$

qui s'obtient en faisant bouillir l'acide dans 15 parties d'eau, qu'on additionne d'une quantité calculée d'hydrate ou de carbonate de baryum. Il est en prismes rhombiques, peu solubles dans l'eau, à réaction acide, perdant leur eau de cristallisation à 120° et se décomposant vers 200°.

D'après Lüddecke, il ne contient qu'une molécule d'eau.

2° Le *sel neutre*,

$$C^{12}H^6Ba^3AzO^{12} + 2H^2O^2,$$

se précipite sous forme de petites tables quadratiques, nacrées, lorsqu'on fait bouillir l'acide libre ou son sel ammoniacal avec de l'eau de baryte en excès. Il est insoluble dans l'eau et ne perd son eau de cristallisation que vers 180°. Tandis que l'acide chlorhydrique le décompose complètement, l'acide acétique ne le transforme qu'en triglycollamidate monoacide.

Le *sel de calcium* ne se forme qu'à l'ébullition, lorsqu'on traite le sel ammoniacal par le chlorure de calcium.

Le *sel ferrique* s'obtient en saturant l'acide libre par de l'hydrate ferrique. A l'évaporation il se dépose des lamelles d'un vert-pomme, anhydres, contenant environ 17 pour 100 de fer. Ce sel est insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, peu soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus.

Les *sels de plomb* sont au nombre de deux :

1° Le *sel monacide*,

$$C^{12}H^7Pb^2AzO^{12} + 2H^2O^2.$$

Il est en prismes clinorhombiques, solubles dans 30 parties d'eau environ. Il perd son eau à 110°-120° et se décompose au-dessus de 200°.

2° Le *sel neutre*,

$$C^{12}H^6Pb^3AzO^{12},$$

qui se dépose en lamelles opaques, anhydres, lorsqu'on traite le sel ammoniacal par un excès de sous-acétate de plomb ;

Le *sel de potassium*,

$$C^{12}H^7K^2AzO^{12} + H^2O^2,$$

s'obtient en faisant dissoudre dans l'eau des quantités équimoléculaires d'acide et de carbonate de potassium ; la solution est évaporée à un petit volume et additionnée d'alcool.

Il est en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther ; sa solution aqueuse est acide ; il perd à 110° son eau de cristallisation. C'est un sel monoacide.

On n'a pas obtenu un sel neutre à l'état solide.

Triglycollamidate d'éthyle.

Formules $\begin{cases} \text{Équiv. . .} & \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (C^{12}H^9AzO^{12}). \\ \text{Atom. . .} & C^{12}H^{21}AzO^6 = Az(CH^2 - CO.OC^2H^5)^3. \end{cases}$

Obtenu par Heintz en chauffant à 100°, pendant 7 à 8 heures, le triglycollamidate d'argent avec l'iodure d'éthyle. Il ne faut pas dépasser la température du bain-marie, afin d'éviter les explosions.

Le même éther prend encore naissance lorsqu'on chauffe à 120°, pendant plusieurs heures, l'éther monochloracétique avec le carbonate d'ammonium ; mais dans ce cas il se forme en même temps de l'éther glycollamidique et de l'éther diglycollamidique.

C'est un liquide oléagineux, jaunâtre, à odeur aromatique. Il bout vers 280-290°, en se décomposant partiellement.

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est saponifié par les acides minéraux et par les alcalis. L'ammoniaque le transforme en *triamide triglycollamidique* (Heintz), corps qui cristallise en petites aiguilles rectangulaires, solubles dans l'eau et dans l'alcool, donnant avec les acides des sels cristallisables.

Méthylglycolle.

Formules $\begin{cases} \text{Équiv. . .} & C^6H^7AzO^4 = C^4H^2(C^2H^5Az)(O^4). \\ \text{Atom. . .} & C^3H^7AzO^2 = CH^2.AzH(CH^3 - CO^2H.) \end{cases}$

Syn. : *Sarcosine* (σαρξ, chair). — *Acide méthylamido-acétique*. — *Méthylglycine*.

Historique.

Le méthylglycocolle a été découvert en 1848 par Liebig en décomposant par l'hydrate de baryum une dissolution de créatine, d'où le nom de *sarcosine* qu lui a été donné à l'origine.

Il résulte de la substitution de la méthylamine à l'ammoniaque dans la glycollamine. Or, celle-ci dérive de l'acide glycollique par substitution des éléments de l'eau par ceux de l'ammoniaque :

$$C^4H^2(H^2O^2)(O^4) + AzH^3 = H^2O^2 + C^4H^2(AzH^3)(O^4).$$

En remplaçant les éléments de l'ammoniaque par un alcali quelconque, Al, on aura une multitude d'alcalis complexes, jouant le rôle d'un acide monobasique :

$$C^4H^2(Al)(O^4).$$

Avec la méthylamine, on aura la sarcosine.

La sarcosine a été étudiée par plusieurs chimistes, notamment par Liebig, Volhardt, Schultzen, Rosengarten, Strecker, Baumann, Traube, Salkowski, Schiffer.

Synthèse.

Otto Schultzen a obtenu de la sarcosine dans le dédoublement de la caféidine par la baryte.

Volhardt l'a obtenue synthétiquement par l'action de la méthylamine sur l'acide chloracétique, qui est l'éther chlorhydroglycollique :

$$C^4H^2(HCl)O^4 + 2C^2H^5Az = C^2H^5Az.HCl + C^4H^2(C^2H^5Az)O^4.$$

Pour réaliser cette synthèse, on dissout le chloracétate d'éthyle dans une solution aqueuse et concentrée de méthylamine en excès, et l'on chauffe le tout en vase clos, à 120-130°. Tout le chlore de l'acide chloracétique se transforme en chlorhydrate de méthylamine. Après avoir séparé la méthylamine libre, on ajoute de l'eau de baryte à la liqueur jaune et l'on fait bouillir, tant qu'il se dégage de la méthylamine; on précipite la baryte par l'acide sulfurique et l'on évapore la liqueur filtrée au bain-marie. Le sirop, plus ou moins coloré, se prend par le refroidissement en une masse cristalline, imprégnée d'une eau mère brune. On essore les cristaux avec du papier Joseph et on les purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Pour obtenir la base libre, on décompose le chlorhydrate ainsi formé par le carbonate d'argent, on filtre, on décolore par le noir animal et l'on évapore en consistance sirupeuse. Celle-ci cristallise peu à peu et se prend en une masse cristalline de sarcosine. (Vohlardt.)

Préparation.

Lorsqu'on ajoute à une dissolution de créatine, saturée et bouillante, une quantité d'hydrate de baryte cristallisé, représentant environ 10 fois le poids de la créatine, le liquide reste d'abord limpide; à l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque, la liqueur se trouble et laisse déposer une poudre blanche cristalline, qui augmente tant qu'il se dégage de l'ammoniaque.

En continuant d'ajouter de la baryte et de l'eau, sans arrêter l'ébullition, on obtient, après filtration, un liquide limpide, qu'on prive de baryte par un courant d'acide carbonique, on filtre et le liquide, évaporé en consistance sirupeuse, laisse déposer la sarcosine. (Liebig.)

Dans cette préparation, il est indispensable d'employer de la baryte pure, les impuretés qu'elle pourrait contenir étant difficiles à éliminer.

Pour avoir un produit tout à fait pur, il faut transformer la sarcosine en sulfate, amener en consistance sirupeuse et ajouter de l'alcool : le sel sirupeux se prend en une poudre cristalline, qu'on lave à l'alcool froid, avant de la dissoudre dans l'eau et de la décomposer par du carbonate de baryum pur, tant qu'il y a effervescence, et que la réaction reste acide. Il ne reste plus qu'à évaporer en consistance sirupeuse et à abandonner le tout à la cristallisation.

Propriétés.

La sarcosine cristallise en prismes rhomboïdaux droits, parfaitement transparents, assez volumineux, très solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Elle conserve sa transparence jusqu'à 100°; à une température plus élevée, elle fond et se sublime sans résidu; en exposant quelques cristaux entre deux verres de montre, vers 100°, le verre supérieur se tapisse bientôt d'un tissu de cristaux de sarcosine sublimée.

Sa dissolution aqueuse n'agit pas sur les couleurs végétales; elle possède une saveur douceâtre, légèrement métallique. Elle est sans action sur une dissolution étendue de sublimé ou de nitrate d'argent, mais si on introduit un peu de sarcosine dans une dissolution saturée de sublimé, il se forme bientôt une combinalson double, constituée par des aiguilles fines, transparentes, qui finissent par envahir tout le liquide. Elle se combine également au chlorure de zinc.

Lorsqu'on chauffe à 100°, pendant quelques heures, une solution alcaline de sarcosine et de cyanamide, il se dépose par refroidissement des cristaux de créatinine. (Volhardt.) En opérant comme l'a fait Strecker pour préparer la glycocyamine avec le glycocolle et la cyanamine, on obtient jusqu'à 150 parties de créatine pure pour 100 parties de sarcosine.

Chauffée avec de la chaux sodée, la sarcosine dégage de la méthylamine.

Lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux dans une solution de sarcosine, il se forme un acide azoté, sirupeux, soluble dans l'éther et dont le sel de calcium, soluble dans l'alcool, cristallise en grandes aiguilles. (Schultzen.)

Lorsqu'on fond un mélange de sarcosine et d'acide urique, il se sépare de l'eau et il reste une masse vitreuse, qui, reprise par l'eau bouillante, donne de beaux cristaux prismatiques d'*acide sarcosinurique* (Baumann) :

$$C^{16}H^{9}Az^{5}O^{8}+2H^{2}O^{2}.$$

Avec le chlorure de cyanogène dans la sarcosine en fusion, il y a également dégagement d'eau, et le produit de la réaction, soumis à des cristallisations fractionnées, donne les deux produits suivants :

1° De la méthylhydantoïne;

2° Une base très soluble dans l'eau et dans l'alcool, ayant pour formule

$$C^{12}H^{12}Az^{2}O^{6}.$$

Purifiée par transformation en chloroplatinate et régénérée de ce sel, cette base est en lamelles hexagonales, incolores, fusibles à 145-146°, possédant une saveur amère. Comme l'acide chlorhydrique dilué la change en sarcosine, on doit la considérer comme un *anhydride* de la sarcosine :

$$2C^{6}H^{7}AzO^{4}-H^{2}O^{2}=C^{12}Az^{2}O^{6}.$$

Le chloroplatinate correspondant,

$$C^{12}H^{12}Az^{2}O^{6}.HCl.PtCl^{2},$$

et en grandes lames hexagonales, d'un rouge jaunâtre, très solubles dans l'alcool et dans l'eau, très solubles dans l'éther. (Traube.)

En vertu de sa fonction d'alcali, la sarcosine se combine avec les acides; et, comme elle joue aussi le rôle d'acide, elle forme avec les bases de véritables sels.

Elle fournit aussi des amides, la créatine étant précisément un dérivé de cette espèce. En effet, la créatine est un uréide de la sarcosine :

$$C^6H^7AzO^4 + C^2H^4Az^2O^2 - H^2O^2 = C^8H^9Az^3O^4.$$

La sarcosine est isomérique avec le lactamide, l'uréthane et l'alanine.

Introduite dans l'organisme, elle passe en grande partie dans les urines sans éprouver d'altération. Toutefois, d'après Salkowski, une faible portion se transforme en urée. D'après Schiffer, un cinquième environ se transforme en méthylhydantoïne, et quelques traces seulement passent à l'état de méthylurée.

SELS DE SARCOSINE.

Chlorhydrate de sarcosine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^7AzO^4.HCl$.
Atom . . . $C^3H^7AzO^2.HCl$.

Il s'obtient en évaporant une dissolution de sarcosine dans l'acide chlorhydrique.

Masse blanche, qui est susceptible de cristalliser dans l'alcool en petites aiguilles.

Chloroplatinate de sarcosine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^7AzO^4,HCl.PtCl^2 + 2H^2O^2$.
Atom . . . $(C^3H^7AzO^2.HCl)^2.PtCl^4 + 2H^2O$.

Le sel précédent n'est pas précipité par le chlorure platinique, même en excès. A l'évaporation spontanée, il se dépose des octaèdres jaunes, aplatis, à pans larges, superposés. On les obtient purs en enlevant l'excès de chlorure de platine au moyen d'alcool éthéré.

Chauffé au bain-marie, il perd son eau de cristallisation.

Sulfate de sarcosine.

Formules { Équiv. . . $(C^6H^7AzO^4)^2S^2H^2O^8+H^2O^2$.
Atom . . . $(C^3H^7AzO^2)^2SH^2O^4+H_2O$.

Ce sel, dont on a vu plus haut la préparation, perd son eau de cristallisation au bain-marie. Bouilli avec 10 à 12 fois son poids d'alcool, il s'y dissout entièrement, s'il est pur, et la solution dépose par le refroidissement des tables incolores, quadrangulaires, transparentes, douées d'un grand éclat qui rappelle celui du chlorate de potassium. Il se dissout difficilement dans l'alcool froid, facilement dans l'eau, qui l'abandonne en gros feuillets plumiformes. Ces solutions ont une forte réaction acide.

Chlorure de zinc et de sarcosine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^7AzO^4.ZnCl$.
Atom . . . $(C^3H^7AzO^2)^2ZnCl^2$.

Cette combinaison s'obtient en mélangeant des solutions alcooliques de sarcosine et de chlorure de zinc; on dissout la sarcosine dans un peu d'eau et l'on additionne le soluté de 25 à 30 fois son volume d'alcool. Le précipité est ordinairement sirupeux, mais il devient peu à peu cristallin. Il exige 2.660 p. d'alcool absolu pour se dissoudre; par contre, il est très soluble dans l'eau et se sépare par évaporation de sa solution concentrée en une masse compacte, formée de prismes anhydres, à bases carrées. (Duliginski.)

La sarcosine paraît susceptible de former plusieurs combinaisons analogues à la précédente. Par exemple, l'acétate de cuivre en dissolution se colore en bleu intense au contact de la sarcosine, et, à l'évaporation, il se dépose des lames minces constituées par un sel double. (Liebig.) On obtient encore des combinaisons doubles avec le chlorure mercurique et le nitrate d'argent.

DIMÉTHYLGLYCOCOLLE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^9AzO^4=C^4H^2\left(\begin{matrix}C^2H^2\\C^2H^2\end{matrix}\right\}AzH^3)(O^4)$.
Atom . . . $CH^2.Az(CH^3)^2-CO^2H$.

L'iodhydrate de ce corps paraît prendre naissance, en même tempsque son isomère, l'éther méthylglycocollique, lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthyle. soit sur une solution alcoolique de glycocolle, soit sur le glycocolle argentique En traitant le produit de la réaction par l'oxyde d'argent, on obtient une

liqueur alcaline, dont les sels n'ont pas été étudiés. Sans doute vaudrait-il mieux préparer ce sel en faisant réagir la diméthylamine sur l'acide ou l'éther monochloracétique.

Éthylglycocolle.

Formules { Équiv. . . $C^8H^9AzO^4 = C^4H^2(C^4H^7Az)(O^4)$.
Atom . . . $C^4H^9AzO^2 = CH^2.Az(C^2H^5)H\text{-}CO^2H$.

Il a été obtenu par Heintz en faisant réagir l'éthylamine sur l'acide monochloracétique. Après une ébullition prolongée dans un appareil à reflux, on ajoute de l'oxyde de plomb, on continue l'ébullition et l'on évapore au bain-marie ; le résidu, traité par l'eau, est débarrassé de plomb par l'acide carbonique, évaporé, repris par l'alcool, évaporé de nouveau jusqu'à cristallisation.

L'éthylglycocolle, homologue de la sarcosine, cristallise facilement dans l'alcool et dans l'eau, surtout en évaporant les solutions sous la cloche sulfurique. Il ne fond pas et ne paraît pas subir d'altération jusqu'à 150° ; au-dessus de cette température, il brunit et fournit un sublimé de cristaux aciculaires.

Il est fortement hygrométrique.

Évaporé avec de l'acide chlorhydrique, il donne des cristaux non déliquescents, qui sont susceptibles de former avec le chlorure platinique une combinaison d'un jaune orangé, soluble dans l'eau et cristallisant facilement dans ce dissolvant.

Avec l'acide sulfurique, on obtient un liquide sirupeux, qui ne paraît pas susceptible de cristalliser, même après l'addition d'alcool et d'éther.

L'éthylglycocolle se dissout dans une solution concentrée de sublimé; à l'évaporation, il se dépose des cristaux aciculaires d'un composé mercurique.

Avec l'oxyde cuivrique, il donne de beaux cristaux d'un bleu foncé.

L'éthylglycocolle est isomérique avec l'éthylglycollamide et l'éthoxacétamide.

Diéthylglycocolle.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{15}AzO^4 = C^4H^2(C^8H^{11}Az)(O^4)$.
Atom. . . $C^6H^{15}AzO^2 = CH^2.\text{-}Az(C^2H^5)^2\text{-}CO^2H$.

Il a été préparé par Heintz en attaquant le glycocolle argentique ou plombique par l'éther éthyliodhydrique. Il prend aussi naissance lorsqu'on chauffe au bain-marie l'éther diéthylglycollique; on l'obtiendrait sans doute plus facilement en traitant l'acide monochloracétique par la diéthylamine. Il est neutre aux réactifs colorés.

LACTAMINE OU ALANINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^7AzO^4 = C^6H^4(AzH^3)(O^4)$.
{ Atom. . . $C^3H^7AzO^2 = CH^3.CH(AzH^2)-CO^2H$.

Syn. : *Acide lactamidique.* — *Acide amido-propionique.*

Préparation.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie une dissolution aqueuse d'aldéhydate d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique, dans le rapport de 2 p. du premier corps pour une partie du second à l'état anhydre, et qu'on ajoute au mélange un excès d'acide chlorhydrique, il ne se dégage aucune trace d'aldéhyde, le produit qui passe à la distillation ne contenant que de l'acide chlorhydrique et de petites quantités d'acide cyanhydrique ; toutefois, on y trouve un peu d'acide formique, si l'acide chlorhydrique est très concentré. On distille le mélange au bain-marie, jusqu'à ce qu'il soit réduit à la moitié de son volume, on ajoute de l'alcool et un peu d'éther au mélange, ce qui amène le dépôt d'une grande quantité de sel ammoniac, tandis que les eaux mères retiennent le chlorhydrate d'alanine. Le liquide filtré est traité par l'hydrate de plomb, à l'ébullition, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque ; on filtre le liquide bouillant, et on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré donne par concentration des cristaux d'alanine (Strecker) :

$$C^4H^4O^2 + C^2AzH + H^2O^2 = C^6H^7AzO^4.$$

Heintz conseille de substituer à l'acide cyanhydrique libre un mélange de cyanure de potassium et d'acide chlorhydrique. A cet effet, il dissout 2 p. d'aldéhydate d'ammoniaque et 3 p. de cyanure dans l'eau, ajoute un excès d'acide chlorhydrique et évapore au bain-marie, après quelques jours de contact. On sépare le sel ammoniac et le chlorure de potassium qui se déposent, on additionne l'eau mère d'alcool et d'éther et on filtre ; on distille la solution, on ajoute un excès d'ammoniaque puis de l'alcool, ce qui précipite de l'alanine encore souillée de sel ammoniac. On transforme la base en chlorhydrate, qu'on traite par l'alcool éthéré, on précipite par l'ammoniaque alcoolique, et l'on décolore au besoin par le charbon animal.

Si le cyanure renferme du cyanate, comme cela arrive souvent, la solution ammoniacale laisse déposer de grands prismes incolores de lactylurée,

$$C^8H^6Az^2O^4.$$

(Heintz.)

Kolbe a obtenu l'alanine en prenant pour point de départ l'acide lactique. On le transforme en chlorure de lactyle, celui-ci étant à son tour changé en éther chlorolactique :

$$C^4H^4[C^6H^4(HCl)(O^4)].$$

On chauffe cet éther en tubes scellés, pendant plusieurs jours, à 100°, avec une solution concentrée d'ammoniaque, jusqu'à ce que le mélange soit devenu parfaitement homogène ; on évapore au bain-marie, on acidule le résidu par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on épuise la masse par de l'alcool éthéré.

Le soluté alcoolique est bouilli avec de l'hydrate d'oxyde de plomb. Afin de décomposer la petite quantité de sel ammoniac qu'elle renferme, le chlore se précipitant sous forme d'un composé basique de plomb, la liqueur filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré, filtrée et concentrée : l'alanine cristallise au milieu d'une eau mère sirupeuse,

$$C^4H^4[C^6H^4(HCl)(O^4)] + 2AzH^3 + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + AzH^4Cl + C^6H^4(AzH^3)O^4.$$

La transformation s'accomplit donc en vertu d'une réaction analogue à celle qui préside à la transformation de l'acide monochloracétique en glycocolle :

$$C^4H^2(HCl)O^4 + 2AzH^3 = AzH^4Cl + C^4H^2(AzH^3)O^4.$$

Kékulé opère encore plus simplement en chauffant l'acide bromopropionique avec une solution alcoolique d'ammoniaque ; il se forme du bromure d'ammonium et de l'alanine :

$$C^6H^4(HBr)O^4 + 2AzH^3 = AzH^4Br + C^6H^4(AzH^3)O^4.$$

Propriétés.

L'alanine cristallise de sa solution aqueuse, saturée à chaud, en prismes incolores, réunis en faisceaux; tantôt ce sont des aiguilles, tantôt des prismes rhomboïdaux obliques, durs, craquant sous la dent, d'un éclat moiré.

Elle est soluble dans 4,6 p. d'eau à 17°, encore plus soluble dans l'eau chaude; elle exige 500 p. d'alcool à 80° pour se dissoudre ; elle est insoluble dans l'éther.

Sa solution aqueuse, à la manière du glycocolle, possède une saveur sucrée; elle est neutre aux réactifs colorés et ne donne pas de précipités avec les réactifs ordinaires.

Chauffée graduellement, elle se sublime au-dessus de 200° en petits cristaux neigeux, puis fond et se décompose en partie ; chauffée brusquement sur une lame de platine, elle brûle avec une flamme violette. Dans sa distillation sèche, il y a production d'éthylamine (Limpricht) :

$$C^6H^7AzO^4 = C^2O^4 + C^4H^7Az.$$

L'alanine n'est pas altérée par les acides, même à chaud ; on peut la dissoudre dans l'acide sulfurique concentré et chauffer jusqu'à l'ébullition, sans que le mélange noircisse et qu'il se dégage d'acide sulfureux.

Évaporée avec une dissolution de potasse caustique, elle ne dégage d'ammoniaque que lorsque toute l'eau est expulsée ; à partir de ce moment, on observe en même temps un fort dégagement d'hydrogène ; en arrêtant alors l'action,

sursaturant par l'acide sulfurique dilué, il passe à la distillation de l'acide cyanhydrique et de l'acide acétique.

Chauffée en solution aqueuse avec de l'oxyde pur de plomb, elle donne de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'aldéhyde ; en ajoutant au mélange de l'acide sulfurique, on observe encore les mêmes produits et le liquide distillé présente une réaction acide, due sans doute à la présence de l'acide acétique.

Lorsqu'on fait passer dans sa solution aqueuse un courant de gaz nitreux, il se dégage de l'azote ; la solution étant concentrée à une douce chaleur, l'éther lui enlève un acide sirupeux, qui est l'acide lactique ordinaire :

$$C^6H^7AzO^4 + AzO^4H = Az^2 + H^2O^2 + C^6H^6O^6.$$

A la température ordinaire, une dissolution légèrement ammoniacale de cyanamide et d'alanine fournit à l'évaporation, d'abord des cristaux de dicyanodiamide, puis des prismes incolores d'alacréatine. (Baumann.)

Lorsqu'on chauffe l'alanine un peu au-dessous de 200°, dans un courant d'acide chlorhydrique sec, il se forme d'abord un chlorhydrate, qui entre en fusion; il dégage de l'eau et on obtient finalement un corps qui diffère de l'alanine par une molécule d'eau, le *lactimide* (Preu) :

$$C^6H^4(AzH^3)O^4 = H^2O^2 + C^6H^5AzO^2,$$

dérivé du lactate d'ammoniaque par perte de deux molécules d'eau :

$$C^6H^4(H^2O^2)(O^4)AzH^3 = 2H^2O^2 + C^6H^5AzO^2.$$

Il se forme en même temps de l'éthylamine :

$$C^6H^7AzO^4 = C^2O^4 + C^4H^7Az.$$

L'alanine est isomère avec l'uréthane, le lactamide et la sarcosine; elle diffère des deux premiers par leurs points de fusion, qui sont situés au-dessous de 100° ; elle est plus soluble, moins sucrée que la sarcosine, qui se sublime déjà vers 100°.

Dérivés de l'alanine.

COMBINAISONS DE L'ALANINE AVEC LES ACIDES.

L'alanine est encore plus soluble dans les acides que dans l'eau, et l'alcool ne précipite plus ces solutions. Avec un acide fort, il reste à l'évaporation une masse très acide, qui est une véritable combinaison dans laquelle l'alanine joue le rôle de base.

Ces combinaisons, qui sont toutes très solubles dans l'eau, se dissolvent assez bien dans un mélange d'alcool et d'éther.

Chlorhydrates d'alanine.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sur de l'alanine sèche, il se dégage de la chaleur, l'acide est absorbé et on obtient une combinaison

$$HCl.2C^6H^7AzO^4,$$

fort soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Le même sel se dépose en aiguilles lorsqu'on dissout l'alanine dans de l'acide chlorhydrique contenant la dose d'hydracide indiquée par la formule ci-dessus; on les obtient par évaporation ou par une addition d'alcool.

En présence d'un excès d'acide chlorhydrique, il se forme un autre chlorhydrate déliquescent, très soluble dans l'alcool, ayant pour composition

$$HCl.C^6H^7AzO^4.$$

Ni la solution aqueuse, ni la solution alcoolique du chlorhydrate ne précipitent par le chlorure platinique; mais si on évapore le mélange et si on reprend le résidu presque sec par de l'alcool éthéré, il se dépose à l'évaporation de fines aiguilles contenant 35,4 pour 100 de platine, paraissant répondre à la formule

$$2C^6H^7AzO^4.HCl.2PtCl^2.$$

Nitrate d'alanine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^7AzO^4.AzHO^6$
{ Atom . . . $C^3H^7AzO^2.AzO^3H.$

On l'obtient en évaporant une dissolution d'alanine dans de l'acide nitrique dilué.

Il cristallise en aiguilles incolores, déliquescentes, un peu moins solubles dans l'alcool que dans l'eau. Chauffé à 100°, il jaunit légèrement.

Sulfate d'alanine.

Il se prépare directement au moyen de l'acide sulfurique étendu.

Masse sirupeuse très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool éthéré.

SELS MÉTALLIQUES DE L'ALANINE.

Sel de baryum.

Ce sel, qui est fort soluble et cristallisable, s'obtient en faisant bouillir une dissolution aqueuse d'alanine avec du carbonate de baryum en grand excès.

Son soluté possède une réaction alcaline et laisse déposer du carbonate de baryum lorsqu'on y fait passer pendant longtemps un courant d'acide carbonique, précipité qui se redissout lorsqu'on porte à l'ébullition le liquide au sein duquel il s'est déposé.

Sel de plomb.

Formules { Équiv. . . $2C^6H^7AzO^4.PbHO^2 + 5Aq$
{ Atom . . . $4C^3H^7AzO^2.PbH^2O^2 + 5H^2O$.

On le prépare en faisant bouillir une solution aqueuse d'alanine avec de l'oxyde de plomb. Il se dépose par évaporation des aiguilles incolores, d'un éclat vitreux. Si l'on ajoute de l'alcool à la solution, celle-ci se trouble et se prend en une masse radiée, qui donne à l'analyse des chiffres conduisant à la formule ci-dessus.

Sel de cuivre.

Formules { Équiv. . . $C^6H^6CuAzO^4 + Aq$
{ Atom . . . $C^6H^{12}CuAz^2O^4 + H^2O$.

Bouillie avec de l'oxyde cuivrique, une solution d'alanine se colore en bleu foncé et dépose par concentration des cristaux de même couleur. Ils se composent en partie d'aiguilles, qui apparaissent sous le microscope en tables hexagonales allongées, en partie de prismes rhomboïdaux plus volumineux.

Ce sel se dissout aisément dans l'eau, qu'il colore en bleu foncé, mais l'acide azotique décolore immédiatement le soluté. Il est très peu soluble dans l'alcool. Chauffé à 120°, il perd 6,5 pour 100 d'eau de cristallisation et se transforme en une poudre d'un blanc bleuâtre.

Sel d'argent.

Formules { Équiv. . . $C^6H^6AgAzO^4$
{ Atom . . . $C^3H^6AgAzO^2$.

Lorsqu'on fait bouillir l'oxyde d'argent avec une solution aqueuse d'ala-

nine, il se dépose par le refroidissement de petites aiguilles jaunâtres, qui se réunissent en petites masses arrondies.

Il est fort soluble dans l'eau, et on peut faire bouillir la solution sans la décomposer ; mais il noircit à la lumière.

L'*argentonitrate d'alanine* s'obtient sous forme de tables rhomboïdales, lorsqu'on reprend par l'alcool le résidu d'une solution aqueuse de nitrate d'argent dans de l'alanine en excès.

Kraut et Hartmann ont constaté qu'en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'alanine argentique, on remplace de l'hydrogène par de l'éthyle ; mais ce composé est peu stable et l'oxyde d'argent le détruit en mettant de l'alanine en liberté.

MÉTHYLALANINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^9AzO^4 = C^6H^4(C^2H^5Az)(O^4)$
{ Atom . . . $C^4H^9AzO^2 = CH^3.CH.Az(CH^3.H).CO^2H.$

Syn. : *Acide α-méthylamidopropionique.*

Ce dérivé, qui est isomérique avec l'oxybutyramine, a été préparé par Lindenberg en chauffant en vase clos, à 120-130°, un mélange de 15 p. d'éther α-chloropropionique et de 30 p. d'une solution aqueuse et saturée de méthylamine. On élimine par la chaleur la méthylamine libre, puis on fait bouillir avec un excès d'hydrate barytique ; la totalité de la méthylamine étant expulsée, on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique libre et on évapore le liquide filtré. Il reste comme résidu un chlorhydrate gommeux, qu'une légère impureté empêche de cristalliser. Pour isoler l'alcali-acide, on traite la solution du sel, à une douce chaleur, par l'oxyde d'argent, qu'on ajoute peu à peu, jusqu'à ce que le chlore soit complètement éliminé ; en enlevant la petite quantité d'argent dissous par l'hydrogène sulfuré, on obtient à l'évaporation des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu.

La méthylalanine cristallise en beaux prismes rhombiques transparents, ou en aiguilles réunies en faisceaux. Elle est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, même à froid, insoluble dans l'éther. Chauffée graduellement, elle brunit vers 180° et fond vers 260°, en se décomposant.

Sa solution aqueuse bleuit le papier de tournesol rouge et possède une saveur fortement sucrée. Elle ne précipite que les solutions concentrées de nitrate d'argent.

Chauffée avec de la chaux sodée, elle dégage de la méthylamine.

En sa qualité d'alcali-acide, elle se combine avec les bases et avec les acides.

Le *chlorhydrate de méthylalanine*,

$$C^8H^9AzO^4.HCl,$$

s'obtient à l'état de pureté en neutralisant la base pure par l'acide chlorhydrique.

Il est en cristaux très solubles dans l'eau, déliquescents, fusibles à 110°, et pouvant rester en surfusion jusqu'au voisinage de 30°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^9AzO^4.HCl.PtCl^2,$$

cristallise facilement en grands prismes tricliniques, d'une couleur jaune pâle, peu solubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'alcool; il peut être chauffé jusqu'à 110°, sans subir d'altération.

Le *nitrate*,

$$C^8H^9AzO^4.AzO^6H,$$

s'obtient en précipitant le chlorhydrate par une quantité calculée de nitrate d'argent, ou en neutralisant la base par l'acide azotique.

Il cristallise aisément en prismes clinorhombiques, anhydres, fusibles à 126°, très solubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool.

Le *sulfate* n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

La *méthylalanine cuivrique* se prépare en dissolvant de l'oxyde cuivrique, à la température de l'ébullition, dans une solution aqueuse de méthylalanine; il se produit un liquide bleu, qui fournit à l'évaporation de beaux prismes clinorhombiques, d'un bleu foncé.

Ce dérivé métallique est très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool absolu.

De même que la sarcosine fixe directement le cyanamide pour engendrer de la créatine, de même aussi la méthylalanine peut s'unir directement au même composé pour engendrer un homologue de la créatine, l'*homocréatine*. (*Voir* ce mot.)

OXYBUTYRAMINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \;\ldots\; C^8H^9AzO^4 = C^8H^6(AzH^3)(O^4). \\ \text{Atom.} \;\ldots\; C^4H^9AzO^2 = C^3H^6(AzH^2)-CO^2H. \end{cases}$$

Syn. : *Propalanine, — Acide amidobutyrique.*

En faisant réagir l'ammoniaque alcoolique sur l'acide bromobutyrique, Friedel et Machuca ont obtenu un homologue du glycocolle[1]. Le même corps a été préparé par Schneider, vers la même époque, dans des circonstances analogues.

On chauffe l'acide monobromé dans un matras à long col avec de l'ammoniaque, on chasse l'excès de cette dernière, on ajoute de l'oxyde de plomb, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre et on évapore. On lave le résidu à l'alcool éthéré et on le fait cristalliser dans l'alcool concentré.

L'oxybutyramine est un corps neutre, qui possède une saveur sucrée; elle se

1. *Comptes rendus*, t. LIV, 220, et *Bull. de la Soc. chim.*, 116, 1861.

dissout aisément dans l'eau, fort peu dans l'alcool. La potasse en fusion la décompose avec dégagement d'ammoniaque.

C'est un alcali-acide qui donne des combinaisons cristallisées avec les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique. Elle se combine également avec les oxydes de plomb et d'argent. (Schneider.)

MÉTHYLOXYBUTYRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{11}AzO^4 = C^8H^6(C^2H^5Az)(O^4)$.
Atom. . . $C^5H^{11}AzO^2 = CH^3.CH^2.CH(AzH.CH^3).CO^2H$.

Syn. : *Acide méthylamido-α-butyrique.*

Ce corps, qui est l'un des homologues supérieurs de la sarcosine, a été préparé par Duvillier en faisant réagir la méthylamine sur l'acide bromobutyrique normal :

$$C^8H^6(HBr)O^4 + 2C^2H^5Az = C^2H^5Az.HBr + C^8H^6(C^2H^5Br)O^4.$$

A une solution très concentrée et refroidie de méthylamine pure (2 à 3 mol.), on ajoute une molécule d'acide bromobutyrique; le mélange s'échauffe et peut même entrer en ébullition ; on termine la réaction en chauffant le tout en vase clos, vers 100°, pendant huit à 10 heures. On fait bouillir le liquide avec un excès de baryte caustique, de manière à décomposer le bromhydrate de méthylamine; on précipite la baryte par l'acide sulfurique dilué et on évapore au bain-marie jusqu'en consistance sirupeuse : par le refroidissement, il se dépose du bromhydrate de méthyloxybutyramine, qu'on décompose par le carbonate d'argent. Après avoir séparé par l'acide sulfhydrique la petite quantité d'argent dissoute, on évapore au bain-marie et on purifie le résidu par des cristallisations dans l'alcool bouillant.

La méthyloxybutyramine est en paillettes cristallines, d'un blanc éclatant, très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Sa saveur est légèrement sucrée et il possède une faible réaction acide. Il est stable jusqu'à 120°; fortement chauffé, il se sublime, sans fondre et sans noircir, sous forme d'une poudre très légère, mais en dégageant des vapeurs ammoniacales. Sa solution aqueuse est sans action sensible sur le nitrate d'argent, même à l'ébullition; il en est de même avec le nitrate mercureux.

Le *chlorhydrate de méthyloxybutyramine*,

$$C^8H^6(C^2H^5Az)O^4.HCl,$$

s'obtient en dissolvant la base dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu. Purifié par cristallisation, il est en cristaux blancs, opaques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il ne contient pas d'eau de cristallisation et résiste à une température de 100°; il fond vers 150°, en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^6(C^2H^5Az)O^4.HCl.PtCl^2,$$

s'obtient en additionnant la solution du sel précédent d'un excès de chlorure platinique et en évaporant sous la cloche sulfurique.

Il est en cristaux d'un rouge orangé, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, et qu'on purifie par un lavage avec un mélange formé de 4 p. d'éther sec et de 1 p. d'alcool absolu. Lorsqu'il se dépose de sa solution aqueuse au voisinage de zéro, les cristaux retiennent de l'eau de cristallisation et fondent avant 100°.

Le *chloraurate*,

$$C^8H^6(C^2H^5Az)O^4.HCl.Au^2Cl^3+H^2O^2,$$

s'obtient en mélangeant des solutions concentrées de chlorhydrate avec du chlorure d'or. Par une évaporation lente sous la cloche sulfurique, il se dépose en gros cristaux prismatiques, jaunes et transparents.

Il est inaltérable à l'air sec, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé un peu au-dessus de 100°, il brunit légèrement, éprouve un commencement d'altération et perd son eau de cristallisation.

L'*azotate*,

$$C^8H^6(C^2H^5Az)O^4.AzO^6H,$$

s'obtient directement au moyen de l'acide azotique étendu. En évaporant le soluté sous la cloche sulfurique, il reste un liquide sirupeux, incristallisable, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; un mélange éthéro-alcoolique le précipite sous forme d'un liquide huileux, qui finit par donner dans le vide une masse cristalline aiguillée.

Le *sulfate*,

$$C^8H^6(C^2H^5Az)O^4.S^2H^2O^8,$$

se prépare avec l'acide sulfurique étendu. A l'évaporation, il reste un produit sirupeux, qui abandonne dans le vide une masse cristalline.

Il est très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool absolu ; lorsqu'on traite sa solution aqueuse concentrée par ce dernier véhicule, il se précipite sous forme d'une poudre formée de fines aiguilles microscopiques.

La *méthyloxybutyramine cuivrique*,

$$C^8H^5Cu(C^2H^5Az)O^4+H^2O^2,$$

s'obtient en ajoutant un léger excès de carbonate de cuivre précipité à une solution chaude de méthyloxybutyramine; la liqueur bleue filtrée, puis évaporée, laisse déposer par le refroidissement de petits cristaux d'un bleu foncé, prismatiques, solubles dans l'alcool.

Elle perd son eau de cristallisation à 110-120°; à une température supé-

rieure, elle verdit, s'altère, fond, se boursoufle et s'enflamme, en laissant un résidu de cuivre et d'oxyde de cuivre.

ÉTHYLOXYBUTYRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^6(C^4H^7Az)O^4$.
{ Atom. . . $C^6H^{13}AzO^2 = CH^3.CH^2.CH(AzH.C^2H^5).CO^2H$.

Syn. : *Acide éthylamido-α-butyrique.*

C'est l'homologue de l'éthylglycocolle ou acide éthylamido-acétique. On le prépare exactement comme la méthyloxybutyramine, en remplaçant la méthylamine par l'éthylamine.

Elle se dépose de sa solution alcoolique bouillante sous forme de paillettes cristallines, d'un blanc éclatant, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, surtout à froid, insolubles dans l'éther.

Sa saveur, d'abord faiblement sucrée, devient ensuite amère. Il est neutre au tournesol et sa solution aqueuse est sans action sensible sur le nitrate d'argent; avec le nitrate mercureux, il y a une légère réduction à l'ébullition.

Le *chlorhydrate d'éthyloxybutyramine*,

$$C^8H^6(C^4H^7Az)O^4.HCl,$$

est en cristaux blancs, opaques, indéterminés; il est déliquescent, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le *chloropatinate*,

$$C^8H^6(C^4H^7Az).HCl.PtCl^2,$$

est en cristaux d'un rouge orangé, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, à peine dans l'éther. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Le *chloraurate*,

$$C^8H^6(C^4H^7Az).HCl.Au^2Cl^3,$$

se dépose difficilement sous forme de petits cristaux d'un jaune d'or, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sulfate*,

$$2[C^8H^6(C^4H^7Az)O^4].S^2H^2O^8,$$

est en petits cristaux prismatiques très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool absolu; ce dernier véhicule l'abandonne sous forme de fines aiguilles, ayant plusieurs millimètres de longueur. Il n'est pas déliquescent.

L'*éthyloxybutyramine cuivrique*,

$$C^8H^5Cu(C^4H^7Az)O^4 + H^2O^2,$$

se prépare au moyen du carbonate de cuivre. C'est un beau sel bleu, qui se présente sous forme de paillettes cristallines peu solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool. Il perd son eau de cristallisation en prenant une couleur rougeâtre. (Duvillier.)

OXYVALÉRAMINE.

Formules { Équiv . . $C^{10}H^{11}AzO^4 = C^{10}H^8(AzH^3)(O^4)$.
{ Atom. . . $C^5H^{11}AzO^2 = C^4H^8(AzH^2).CO^2H$.

Syn. : *Butalamine*, — *Acide amido-valérique*.

Ce corps a été signalé parmi les produits de dédoublement des matières organiques par Gorup-Bezanez[1], Fittig[2], Nencki[3], Schutzenberger[4].

Gorup-Bezanez a constaté sa présence dans le tissu du foie; Nencki l'a retrouvée parmi les produits de dédoublements de cette glande au contact du blanc d'œuf, ainsi que dans les produits de la digestion, pendant une semaine, avec de l'eau à 40°. Elle prend naissance dans la décomposition de l'albumine de l'œuf, sous pression, par l'eau de baryte ; elle paraît mélangée à la leucine parmi les corps qui résultent de la transformation de la levure de bière. (Schutzenberger.)

Clark et Fittig l'ont obtenue synthétiquement en chauffant en vase clos, à 100°, pendant 24 heures, de l'acide bromovalérique avec une solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque; on chasse l'ammoniaque en excès à l'ébullition et on ajoute de l'hydrate d'oxyde de plomb, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque; on filtre, on précipite le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré et on évapore en consistance sirupeuse. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux qu'on lave avec un mélange d'alcool et d'éther.

Elle cristallise en aiguilles étoilées ou en paillettes incolores, qui sont des prismes aplatis, monocliniques, comme la leucine, à laquelle elle ressemble beaucoup; elle est assez soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid et dans l'éther.

Chauffée avec précaution, elle se sublime sans décomposition; chauffée brusquement, elle se dédouble en acide carbonique et en butylamine :

$$C^{10}H^{11}AzO^4 = C^2O^4 + C^8H^{11}Az.$$

Elle donne avec les acides des combinaisons cristallisées.

Le *chlorhydrate d'oxyvaléramine*,

$$C^{10}H^{11}AzO^4.HCl,$$

s'obtient en dissolvant l'amine dans de l'acide chlorhydrique faible; à l'évaporation, il reste une masse blanche, qu'on purifie par des lavages avec de

1. Gorup-Bezamez. *Ann. der Ch. und Ph.*, t. XCVIII, 15 ; CXLII, 374.
2. *Zeitsch. für Ch*, N. F., t. I, 505.
3. *Journ. für prakt. Ch.*, N. F., t. XV, 390.
4. *ull. Soc. ch.*, t. XXII, 482.

l'éther; une cristallisation dans l'eau laisse alors déposer de larges tables transparentes, inaltérables à l'air. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Il ne donne pas de précipité avec le chlorure platinique.

L'*azotate*,

$$C^{10}H^{11}AzO^{4}.AzO^{6}H,$$

s'obtient en dissolvant la base dans l'acide azotique dilué. A l'évaporation, il reste une masse qu'on lave à l'éther et qu'on fait recristalliser dans l'eau.

Il se présente alors sous forme de cristaux rayonnés, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

A chaud, il fond, dégage des vapeurs rutilantes et laisse un résidu charbonneux.

L'*oxyvaléramine cuivrique* ou *amidovalérate de cuivre*,

$$C^{10}H^{10}CuAzO^{4},$$

se prépare en ajoutant de l'acétate neutre de cuivre à de l'acide amidovalérique. Il se dépose peu à peu des écailles cristallines, transparentes, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. La potasse précipite entièrement le cuivre de sa dissolution aqueuse.

L'*oxyvaléramine argentique*,

$$C^{10}H^{10}AgAzO^{4},$$

se forme lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent et quelques gouttes d'ammoniaque à une dissolution bouillante d'acide amido-valérique.

Il est en agglomérations cristallines, sphériques, presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante. Il se colore en gris à la lumière. (Fittig et Clark.)

MÉTHYLOXYVALÉRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{13}AzO^{4} = C^{10}H^{8}(C^{2}H^{5}Az)O^{4}$.
{ Atom . . . $C^{6}H^{13}AzO^{2} = (CH^{3})^{2}CH.CH(AzH.CH^{3}).CO^{2}H$.

Syn. : *Acide méthylamido-isovalérique.*

On le prépare comme l'acide méthylamidobutyrique. Il présente les mêmes caractères que ce dernier; toutefois, il est un peu moins soluble dans l'alcool bouillant. (Duvillier.)

ÉTHYLOXYVALÉRAMINE

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{15}AzO^{2} = C^{10}H^{8}(C^{4}H^{7}Az)O^{4}$.
Atom. . . $C^{7}H^{15}AzO^{4} = (CH^{3})^{2}.CH.CH(AzH.C^{2}H^{5}).CO^{2}H$.

Syn. : *Acide éthylamido-isovalérique.*

Même préparation que le précédent, au moyen de l'éthylamine.

Il cristallise en fines aiguilles groupées, à saveur à peine sucrée, neutres aux réactifs colorés. Il réduit faiblement le nitrate mercureux à l'ébullition. (Duvillier.)

OXYCAPROAMINE ou LEUCINE

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{13}AzO^{4} = C^{12}H^{10}(AzH^{3})(O^{4})$.
Atom. . . $C^{6}H^{13}AzO^{2} = C^{5}H^{10}(AzH^{2}) - CO^{2}H$.

Syn. : *Oxyde caséeux.* — *Aposepidine.* — *Acide leucamique.* — *Acide amidocaproïque.*

Historique.

La leucine est un alcali-acide dérivé du glycol hexylique,

$$C^{12}H^{10}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$$

ou plus immédiatement de l'acide oxycaproïque, $C^{12}H^{10}(H^{2}O^{2})(O^{4})$, par substitution des éléments de l'ammoniaque aux éléments de l'eau.

Elle a été découverte par Proust, en 1819, dans la putréfaction du gluten et du fromage sous l'influence de l'eau. L'année suivante, elle a été décrite sous le nom de *leucine* par Braconnot, qui l'a obtenue en faisant réagir l'acide sulfurique sur la fibre musculaire.

Elle est d'ailleurs très répandue dans le règne animal, notamment chez les insectes, les araignées et les crustacés (Städeler); elle apparaît ici comme un produit constant de la destruction des matières albuminoïdes, car elle est souvent accompagnée de tyrosine, de taurine, d'inosite, d'urée, d'acide urique, de créatine, etc. On la rencontre dans la rate, le pancréas, les reins, les glandes salivaires, les ganglions lymphatiques, le thymus et la glande thyroïde, les foies pathologiques, etc. Dans certaines maladies, on l'a retrouvée dans l'urine et jusque dans le cerveau (Muller), dans le tissu pulmonaire (Cloetta), dans le pus (Boedeker), dans l'estomac et les intestins des nymphes des papillons (Schwarzenbach); dans l'*Agarius muscarius*, elle accompagne la névrine et la muscarine (Ludwig).

Mulder lui a donné pour formule $C^{12}H^{12}AzO^{4}$, formule que Laurent et Gerhardt, en se basant sur de nouvelles analyses, ont rectifiée par l'addition d'un équivalent d'hydrogène.

Cette manière de voir, qui a été confirmée depuis par d'autres considérations, fait de la leucine un homologue du sucre de gélatine et de l'alanine.

La leucine, tant au point de vue de sa formation que de ses propriétés, a été étudiée par un grand nombre de chimistes : Hinterberger, Erlenmeyer et Schöffer, Schlossberger, Städeler, Ritthausen, Schunck, Limpricht, Köhler, Schwaert, Hüfner, Ljoubavine, Elissafow, Bopp, Cahours, etc., etc.

Formation.

Elle prend naissance dans l'action hydratante des alcalis et des acides sur les matières albuminoïdes, la gélatine, la corne, les tendons, etc.; on la rencontre parmi les nombreux dérivés qui résultent de la décomposition putride des matières animales; on a vu plus haut qu'elle existe dans plusieurs tissus, le foie, la rate. les poumons, etc.

Limpricht l'a obtenue synthétiquement en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur un mélange d'acide cyanhydrique et de valéral :

$$C^{10}H^{10}O^2 + C^2AzH + H^2O^2 = C^{12}H^{13}AzO^4.$$

D'après Köhler, il se forme d'abord une base, $C^{36}H^{33}Az^3$, qui se dédouble par l'eau en leucine et en ammoniaque :

$$C^{36}H^{33}Az^3 + 6H^2O^2 = 2AzH^3 + 3C^{12}H^{13}AzO^4.$$

D'après Kuhne, le suc pancréatique dédouble la fibrine en peptone, leucine, tyrosine et autres produits.

Traitée par l'oxyde de plomb ou mieux d'argent, la thialdine se convertit en leucine, tandis qu'il se forme un sulfure métallique (Gössmann). Toutefois, Hofmann prétend que dans ce cas il ne se forme pas de leucine, mais que la totalité de l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque.

De son côté Hüfner a obtenu de la leucine en chauffant de l'acide caproïque de fermentation, vers 140°, avec du brome, et en traitant à 120°-130° l'acide bromé formé par l'ammoniaque :

$$C^{12}H^{11}BrO^4 + 2AzH^3 = AzH^4Br + C^{12}H^{13}AzO^4.$$

Ainsi obtenue, cette leucine est identique avec celle de Limpricht et avec celle qui dérive des matières albuminoïdes. (Hüfner.)

Toutefois, d'après Elissafow, la leucine synthétique d'Hufner ne serait pas identique avec la leucine naturelle, car les acides leuciques qui dérivent de ces deux corps ne sont pas identiques.

En fixant directement le cyanure d'ammonium sur l'aldéhyde valérique et en saponifiant le nitrile formé, Ljoubavine a obtenu un corps qui présente la composition de la leucine [1].

Les proportions de leucine fournies par les divers tissus sont très variables; sous ce rapport, on peut établir quatre catégories :

1. *Soc. ch. russe*, t. XII, 410.

1° Les *tissus élastiques*, qui ne donnent guère que de la leucine, de 35 à 45 pour 100, mêlée à 0,25 de tyrosine seulement.

2° Les *substances protéiques*, d'origine animale ou végétale, qui donnent un mélange de leucine et de tyrosine : la fibrine musculaire, 18 pour 100 de leucine ; la fibrine du sang, 14 pour 100 ; l'albumine de l'œuf, seulement 10 pour 100 environ.

D'après Schunck, l'indican, traité par les acides dilués, fournit divers produits qui renferment de la leucine.

Préparation.

Braconnot conseille de hacher la chair musculaire du bœuf, de la laver à grande eau, d'exprimer et de traiter la masse au bain-marie par son poids d'acide sulfurique ; on sépare la graisse qui se sépare par le refroissement, on étend d'eau et l'on fait bouillir le tout pendant 9 heures environ, avec la précaution d'ajouter de l'eau de temps en temps. On sature avec la craie, on filtre et l'on obtient à l'évaporation un extrait, qu'on épuise à l'ébullition avec de l'alcool à 80° : les liqueurs alcooliques laissent déposer de la leucine par le refroidissement, sous forme d'un précipité blanc, pulvérulent (λευκος, blanc). La leucine, ainsi préparée, renferme sans doute un peu de glycocolle.

Hinterberger fait bouillir, pendant 36 heures, 1 partie de rognures de corne de bœuf avec 4 parties d'acide sulfurique et 12 parties d'eau, ajoute de l'eau de temps en temps, sursature par un lait de chaux et fait bouillir de nouveau pendant 24 heures. Il passe à travers un linge, ajoute à la liqueur filtrée un peu d'acide sulfurique et filtre de nouveau : à l'évaporation, il se dépose d'abord de la tyrosine, puis de la leucine. On comprime les cristaux, on les lave à l'alcool absolu et on les fait cristalliser dans un peu d'eau, en mettant à part les premiers cristaux de tyrosine, qui se déposent tout d'abord. Le reste du produit est dissous dans l'eau chaude, digéré avec de l'oxyde de plomb et traité par l'hydrogène sulfuré ; on décolore par le noir lavé et l'on évapore.

Schwanert fait bouillir pendant 24 heures 1 partie de rognures de corne avec 2,5 parties d'acide sulfurique étendu de 3 parties d'eau ; il sature par la chaux, concentre légèrement et ajoute de l'acide oxalique, jusqu'à réaction acide ; par concentration de la liqueur filtrée, il se sépare un mélange de tyrosine et de leucine, qu'on sépare comme ci-dessus.

Après l'addition d'acide oxalique et filtration, Waage ajoute du sulfate de cuivre et traite la liqueur filtrée par un courant d'hydrogène sulfuré. Il obtient alors par évaporation de la leucine, qu'il purifie par cristallisation et par un traitement à l'oxyde de plomb[1].

On obtient un meilleur rendement, d'après Zollikofer[1], en faisant bouillir avec de l'acide acétique étendu le tissu jaune élastique qui constitue les ligaments du cou. On pétrit cette matière avec de l'eau chaude, on la dégraisse avec de l'éther, et on la fait bouillir pendant 2 jours avec de l'acide sulfurique, étendu de une fois et demie son poids d'eau. Le liquide coloré est neutralisé

1. *Ann. der Ch. und Ph.*, t. CXVIII, 295 ; t. LXXXVII, 162.

par un lait de chaux et bouilli ; la liqueur est alors filtrée : par concentration, elle ne laisse déposer que de la leucine, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Mulder fait bouillir l'albumine, la fibrine ou la gélatine avec de la potasse concentrée, neutralise par l'acide sulfurique, évapore et reprend par l'alcool.

Bopp chauffe dans un creuset 1 partie de matière albuminoïde (albumine, fibrine, caséine) avec 1 partie de potasse; dès que la matière fondue est devenue jaunâtre, il ajoute de l'eau, sature par l'acide chlorhydrique et filtre à chaud. Le liquide filtré laisse déposer des cristaux de tyrosine qu'on met à part. On évapore alors en consistance sirupeuse et l'on épuise le produit par de l'alcool concentré, qui laisse un résidu de leucine et de tyrosine. Toutefois l'alcool dissout une certaine quantité de leucine qu'on peut retirer par évaporation, après avoir acidulé par l'acide sulfurique, tant qu'il se précipite du sulfate de potasse, et aprés avoir enlevé l'excès d'acide sulfurique par l'hydrate de plomb.

Le mélange de leucine et de tyrosine, constituant le résidu insoluble dans l'alcool, est repris par une quantité d'eau bouillante telle que la tyrosine se dépose presque complètement par le refroidissement ; l'eau mère est traitée par l'oxyde de plomb, puis par l'hydrogène sulfuré; on l'évapore jusqu'à pellicule. La leucine qui se dépose est décolorée par le charbon et purifiée par plusieurs cristallisations. L'action de la potasse doit être assez énergique, car si l'on chauffe jusqu'à ce que le dégagement gazeux soit presque fini, on obtient de la leucine sensiblement privée de tyrosine.

On a aussi préparé la leucine en abandonnant à la putréfaction, pendant six semaines environ, dans un lieu chaud, de la fibrine, de l'albumine ou du fromage avec 50 parties d'eau environ. On fait ensuite bouillir le tout avec de la chaux, on précipite par l'acide sulfurique, et, après concentration, on ajoute de l'acétate de plomb. Le liquide filtré, débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré, fournit à l'évaporation de la leucine, qu'on purifie comme ci-dessus.

Kühne conseille de faire digérer à 45°, pendant 5 à 6 heures, la glande pancréatique d'un animal, mélangée de sable, avec 10 parties de fibrine du sang et 12 à 15 parties d'eau. On acidule avec de l'acide acétique, on fait bouillir, on filtre et l'on évapore en consistance sirupeuse.

Le résidu est repris par l'alcool fort, qui dissout la leucine et la tyrosine, puis on sépare les deux corps par cristallisation dans l'eau. Dans ces conditions, la fibrine fournit 9 pour 100 de leucine et seulement 5,8 pour 100 de tyrosine.

Enfin, on l'obtient encore en chauffant en vase clos l'albumine avec de l'hydrate de baryum, vers 150°, pendant quelques heures. (Schutzenberger.)

Lorsque la leucine renferme du soufre, on fait bouillir son soluté dans la potasse diluée, avec une solution d'oxyde de plomb dans la potasse, on sépare le sulfure de plomb formé, on neutralise par l'acide sulfurique et l'on évapore. L'alcool enlève la leucine au résidu. En répétant au besoin une seconde fois cette opération, le soufre est éliminé en totalité. (Gorup-Bezanez.)

Propriétés.

La leucine cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, nacrées, douces au toucher, plus légères que l'eau. Elle exige 27 parties d'eau froide pour se dissoudre, 658 parties d'alcool à 95° (Mulder), 1040 parties d'alcool à 96°,3 et 800 parties d'alcool bouillant à 98 (Zollikofer). L'acide acétique, et même l'acétate de potassium, augmentent cette solubilité dans l'eau et dans l'alcool. Elle est insoluble dans l'éther.

Elle fond à 170° et se sublime à cette température, en donnant un produit floconneux. (Mulder.) A 180°, elle jaunit, et l'on recueille à la distillation un liquide qui cristallise par le refroidissement, tandis qu'il reste dans la cornue une masse brune, résineuse. La solution alcoolique du liquide distillé est alcaline, dégage par l'acide chlorhydrique de l'acide carbonique et laisse à l'évaporation des cristaux de chlorhydrate d'amylamine :

$$C^{12}H^{13}AzO^{4} = C^{2}O^{4} + C^{10}H^{13}Az.$$

Chauffée pendant dix heures avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, elle fixe de l'hydrogène et se dédouble en ammoniaque et en acide caproïque :

$$C^{12}H^{13}AzO^{4} + H^{2} = AzH^{3} + C^{12}H^{12}O^{4}.$$

Avec l'iodure d'éthyle, on obtient le dérivé éthylé, comme on devait s'y attendre.

Chauffée vers 220°, dans un courant de gaz chlorhydrique, elle perd une molécule d'eau et se convertit en *leucinimide :*

$$C^{12}H^{10}(AzH^{3})(O^{4}) = H^{2}O^{2} + C^{12}H^{11}AzO^{2},$$

corps qui représente un nitrile leucique et qui cristallise en fines aiguilles sublimables. Il y a en même temps formation de sel ammoniac et de chlorhydrate d'amylamine.

Au contact de l'anhydride sulfurique, la leucine donne un liquide brun, visqueux, qui dégage à 100° de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux ; en ajoutant alors de l'eau et en distillant, on recueille de l'aldéhyde valérique.

Une solution alcaline de leucine, soumise à l'action oxydante de l'ozone, engendre d'abord de l'aldéhyde valérique, de l'ammoniaque et de l'acide cyanique ; finalement, le soluté contient de l'acide carbonique et des acides gras, notamment de l'acide butyrique. (Gorup-Bezanez.)

Mise en suspension dans l'eau et traitée par un courant de chlore, la leucine dégage de l'acide carbonique, il se forme du valéronitrile, du valéronitrile chloré et du chlorhydrate de leucine ; si l'on opère dans une solution alcaline, il y a formation d'acide carbonique, d'acide valérique, de chlorure de cyanogène et de valéronitrile ; dans la première phase de l'opération, on observe la formation d'acide leucique.

L'acide nitreux convertit la leucine en azote, eau et acide leucique (Strecker) :

$$C^{12}H^{13}AzO^{4} + AzO^{4}H = H^{2}O^{2} + Az^{2} + C^{12}H^{12}O^{6}.$$

Lorsqu'on la distille avec un mélange d'acide sulfurique étendu et de peroxyde de manganèse, elle se scinde en valéronitrile, eau et acide carbonique :

$$C^{12}H^{13}AzO^{4} + 2O^{2} = C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} + C^{10}H^{9}Az.$$

Si l'acide est plus concentré, on obtient de l'acide valérique et de l'ammoniaque.

Distillée avec de l'eau seulement et de l'oxyde puce de plomb, elle ne donne que des traces de valéronitrile et beaucoup de butyraldéhyde, combiné à l'ammoniaque (Liebig). Avec le permanganate de potassium, il y a oxydation, formation d'acide valérique, d'acide oxalique et d'ammoniaque (Neubauer).

La potasse dissout aisément la leucine; avec la potasse en fusion, il y a production de valérate de potassium, dégagement d'ammoniaque et d'hydrogène.

La leucine se colore en rouge intense en présence du perchlorure de fer; additionnée d'une goutte de phénol, elle donne une solution qui se colore en bleu intense au contact d'un peu d'hypochlorite de sodium.

Une solution aqueuse de leucine la décompose lentement : en présence d'un peu de fibrine, cette décomposition est plus rapide, et on observe la formation de valérate d'ammoniaque.

La leucine se dissout aisément dans les acides étendus, en produisant des combinaisons.

COMBINAISONS DE LA LEUCINE AVEC LES ACIDES

Les sels de leucine se préparent directement avec les acides.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{13}AzO^{3}.HCl,$$

est un sel cristallisé, très soluble dans l'eau.

Le *nitrate*,

$$C^{12}H^{13}AzO^{4}.AzO^{6}H,$$

est en aiguilles incolores.

Le *nitrate de leucine et de calcium* est en mamelons groupés, qui contiennent de l'eau de cristallisation.

Le *nitrate de leucine et de magnésium* se présente sous forme de petits cristaux grenus.

L'*argentonitrate de leucine* est également cristallisable.

Le *sulfate de leucine* se précipite à l'état cristallisé lorsqu'on évapore, en consistance sirupeuse, une solution de leucine dans l'acide sulfurique et qu'on ajoute au produit de l'alcool absolu.

Enfin, comme le glycolle, la leucine se combine directement avec le cyanamide.

COMBINAISONS MÉTALLIQUES

La solution aqueuse de leucine précipite en blanc par le sous-acétate de plomb; les autres substances métalliques, même le nitrate mercureux, ne produisent pas de précipité.

D'après R. Hofmann, le nitrate mercurique précipite en blanc, et le liquide surnageant reste incolore; mais s'il y a de la tyrosine en présence, on observe une coloration rouge.

Sel de cuivre.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{12}CuAzO^4 + Aq.$
Atom. . . $(C^6H^{12}AzO^2)^2Cu + H^2O.$

On l'obtient en dissolvant, dans une solution de leucine, de l'oxyde de cuivre récemment précipité. La solution, qui est bleue, dépose par concentration des lamelles qui ont la couleur du sulfate de cuivre. En présence d'un excès d'oxyde et à l'ébullition, il se dépose un sel insoluble.

Sel de mercure.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{12}AzHgO^4 + Aq.$
Atom. . . $(C^6H^{12}AzO^2)^2Hg + H^2O$ (?).

Il se prépare comme le précédent et se présente sous forme de lamelles incolores.

Suivant Gössmann, le chlorure et le nitrate mercurique ne précipitent la leucine qu'après une addition d'ammoniaque et le précipité blanc, qui est soluble dans les alcalis, devient gélatineux pendant les lavages.

Sels de plomb.

Il paraît exister plusieurs combinaisons de la leucine avec l'oxyde de plomb. On obtient l'une d'elles lorsqu'on ajoute à une solution bouillante de leucine de l'acétate de plomb et de l'ammoniaque; ce sont des lamelles nacrées, dont la composition n'est pas constante. (Gossmann.)

Leucéines.

Les corps qui résultent de l'hydratation complète des substances albumi-

noïdes, sous l'influence de l'eau de baryte, ont reçu de Schützenberger le nom de *glucoprotéines*, pour rappeler leur origine et leur saveur plus ou moins sucrées. Ce sont des corps assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu, même bouillant, qui les abandonne en cristaux ou en grumeaux cristallins. Leur formule générale est $C^{2n}H^{2n}Az^{2}O^{8}$.

Lorsqu'on prolonge l'action de l'eau de baryte en excès pendant une centaine d'heures, vers 180-200°, le résidu fixe, sans changer sensiblement de composition, contient une forte proportion d'acides amidés, homologues de la leucine, ayant par conséquent pour formule générale :

$$C^{2n}H^{2n+1}AzO^{4}.$$

A tous ces composés qui dérivent des acides gras : acides amido-butyrique, amido-valérique, amido-caproïque, etc., Schutzenberger propose le nom générique de *leucines*.

Mais la formation de ces leucines ne peut s'expliquer que s'il se forme simultanément des composés moins hydrogénés, répondant à la formule :

$$C^{2n}H^{2n-1}AzO^{4}.$$

Ces corps existent en effet, et Schutzenberger leur a donné le nom de *leucéines*.

D'après leur formule, les leucéines peuvent être envisagées comme des alcalis-acides appartenant à la série acrylique. Quelques-unes, comme celle qui répond à la formule

$$C^{12}H^{11}AzO^{4},$$

sont susceptibles de bien cristalliser; mais jusqu'ici les termes inférieurs n'ont été entrevus qu'à l'état amorphe. Peut-être aussi faudra t-il doubler la molécule de ces corps.

Quoi qu'il en soit, suivant que l'action de la baryte est plus ou moins prolongée, on trouve que les dérivés des albuminoïdes comprennent :

1° Des dérivés dans lesquels le rapport de l'azote à l'oxygène est de 1 : 6 ou de 1 : 8, comme pour les acides glutamique et aspartique ;

2° Un mélange de glucoprotéines seulement :

$$x(C^{2n}H^{2n}Az^{2}O^{8})\ ;$$

3° Un mélange de glucoprotéines,

$$x(C^{2n}H^{2n}Az^{2}O^{8}),$$

de leucines,

$$C^{2n}H^{2n+1}AzO^{4},$$

et de leucéines,

$$C^{2n}H^{2n-1}AzO^{4}\ ;$$

4° Un mélange de leucines et de leucéines seulement.

Récemment, Bleunard a donné le nom de *leucéine* à une substance amorphe, qui se trouve en abondance parmi les produits de dédoublement de la corne et de l'ichtyocolle, et à laquelle il attribue pour formule $C^{16}H^{16}Az^{2}O^{10}$; elle con-

tient donc une molécule d'eau en plus que les leucéines de Schutzenberger; mais cette molécule d'eau est enlevée au-dessus de 100°.

L'eau de brome transforme cette leucéine en *oxyleucéine* :

$$C^{16}H^{16}Az^2O^{10} + 2H^2O^2 + 2Br^2 = 4HBr + C^{16}H^{16}Az^2O^{14}.$$

Oxyleucéine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{16}Az^2O^{14}$.
Atom. . . $C^8H^{16}Az^2O^7$.

Après avoir traité la leucéine par le brome, on enlève l'acide bromhydrique par le carbonate d'argent, on fait passer dans le liquide filtré un courant d'acide sulfhydrique, on évapore ensuite au bain-marie, puis dans le vide.

Il reste, comme résidu, une masse dure, cassante, qui fond vers 100° et se décompose au-dessus de 100°, Elle est hygrométrique, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ordinaire. Ses dissolutions sont fortement acides; aussi se combine-t-elle aisément aux oxydes métalliques, Le sel de *cuivre bleu* a pour formule :

$$C^{16}H^{14}Cu^2Az^2O^{14},$$

tandis que le sel *de cuivre gris* est un sel basique, qui répond à la formule :

$$C^{16}H^{14}Cu^2Az^2O^{14} + 2CuO.$$

Bleunard admet que la leucéine est l'un des éléments constitutifs des glucoprotéines, lesquelles résulteraient de l'union de 2 molécules d'une leucine avec une molécule de leucine, et perte d'une molécule d'eau :

$$\underbrace{C^{24}H^{24}Az^4O^{16}}_{\text{Glucoprotéine.}} + H^2O^2 = \underbrace{2C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{16}H^{16}Az^2O^{10}}_{\text{Leucéine.}}$$

$$C^{28}H^{28}Az^4O^{16} + H^2O^2 = \underbrace{2C^6H^7AzO^4}_{\text{Alamine.}} + \underbrace{C^{16}H^{16}Az^2O^{10}}_{\text{Leucéine.}}$$

Pour Bleunard, la leucéine est peut-être aux matières protéiques ce que la glycérine est aux corps gras; mais cette manière de voir est hypothétique; d'ailleurs, ni la leucéine ni son dérivé par oxydation ne cristallisent et les formules de ces corps ne sont pas encore établies avec une entière certitude.

OXYŒNANTHYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{15}AzO^4 = C^{14}H^{12}(AzH^3)(O^4)$
Atom. . . $C^7H^{15}AzO^2 = C^5H^{11}.CH(AzH^2).CO^2H.$

Syn. : *Glycocolle heptylique. — Acide amidœnanthylique.*

On l'obtient en prenant pour point de départ l'acide bromœnanthylique, qui

se forme lorsqu'on attaque l'acide œnanthylique normal par une molécule de brome, à la température de 140-160°. (Helms.)

Ce dérivé bromé est chauffé à 100° avec une solution alcoolique d'ammoniaque ; les cristaux, qui se séparent par le refroidissement, sont lavés à l'alcool et convertis en une combinaison plombique, qu'on décompose au moyen de l'hydrogène sulfuré. On opère la purification du produit par une cristallisation dans l'alcool faible.

L'oxyœnanthylamine cristallise en lamelles hexagonales ou groupées en faisceaux. Elle est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool faible, insoluble dans l'éther. Elle se sublime en partie lorsqu'on la chauffe.

Traitée par l'acide azoteux, elle fournit une petite quantité d'acide oxyœnanthylique :

$$C^{14}H^{12}(AzH^{3})O^{4} + AzO^{4}H = C^{14}H^{12}(H^{2}O^{2})O^{4} + Az^{2} + H^{2}O^{2}.$$

Mais on obtient plus facilement cet acide lorsqu'on chauffe à 140° une solution aqueuse de bromœnanthylate de potassium.

L'*oxyœnanthylamine cuivrique*,

$$C^{14}H^{11}Cu(AzH^{3})O^{4},$$

est un précipité bleu foncé, à peine soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'ammoniaque.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{12}(AzH^{3})O^{4}.HCl,$$

cristallise dans le vide en longs prismes, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il perd son acide chlorhydrique à la température de 100°

Traité par le chlorure platinique, il fournit un chloroplatinate soluble.

OXYCAPRYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{17}AzO^{4} = C^{16}H^{14}(AzH^{3})(O^{4})$.
Atom. . . $C^{8}H^{17}AzO^{2} = C^{6}H^{13}.CH(AzH^{2}).CO^{2}H$.

Syn. : *Acide amido-caprylique.*

Par l'action de l'acide cyanhydrique pur sur l'œnanthol-ammoniaque, Erlenmeyer et Sigel ont obtenu un nitrile impur qui, bouilli avec de l'acide chlorhydrique, donne naissance à l'acide amido-caprylique.

Il cristallise en aiguilles blanches, nacrées, qui se volatilisent sans fondre et sans se décomposer.

Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution aqueuse est neutre aux réactifs colorés.

Il forme avec les acides chlorhydrique et azotique de beaux sels, très acides, inaltérables à l'air sec, mais décomposables dans une atmosphère humide.

L'amide amido-caprylique,

$$C^{16}H^{17}AzO^{4}.AzH^{3} - H^{2}O^{2},$$

est une base énergique, qui attire l'acide carbonique de l'air; elle est enlevée par l'éther de sa dissolution aqueuse. L'orthocarbonate de cette base forme des cristaux peu solubles dans l'eau; le chlorhydrate est un sel cristallisé, qui ne donne pas de combinaisons avec le chlorure de platine. (V. *Aldéhydes*, t. VII, 116.)

OXYARACHILAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{41}AzO^{4} = C^{40}H^{38}(AzH^{3})(O^{4})$.
Atom. . . $C^{20}H^{41}AzO^{2} = C^{20}H^{39}(AzH^{2})O^{2}$.

Syn. : *Acide amido-arachique.*

Lorsqu'on traite un mélange intime d'acide arachique et de nitre, à basse température, par de l'acide sulfurique, la masse légèrement chauffée, après vingt-quatre heures de contact, donne avec l'eau un précipité d'acide nitro-arachique

$$C^{40}H^{39}(AzO^{4})O^{4},$$

corps fusible à 70°, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther.

Le chlorure stanneux transforme ce dérivé nitré en acide amido-arachique

$$C^{40}H^{39}(AzH^{2})O^{4}$$

composé fusible à 50°, assez soluble dans l alcool, très peu soluble dans l'éther, qui ne semble former de combinaisons ni avec les acides, ni avec les bases[1].

OXYNEVRINE.

Formules { Equiv. . . $C^{10}H^{13}AzO^{6} = C^{4}H^{2}(C^{6}H^{9}Az)(O^{4}) + H^{2}O^{2}$
Atom . . . $C^{5}H^{11}AzO^{2} + H^{2}O = (OH).Az(CH^{3})^{3}.CH^{2}, CO^{2}H$.

Syn. : *Bétaïne. — Lycine. — Triméthylglycine. — Triméthylglycollamine.*

Historique.

En 1866, Scheibler trouva dans le suc de betterave, indépendamment de l'acide aspartique, une base nouvelle à laquelle il donne le nom de *bétaïne.* Trois ans après, en faisant réagir la triméthylamine sur l'acide monochloracétique ou en oxydant la névrine, Liebreich obtint une base de même formule, l'*oxynévrine;* l'année suivante, Liebreich d'une part, Scheibler d'autre part, constatèrent l'identité de ces deux bases par l'examen, comparatif de leurs

1. Tassinari. *Deuts. chem. Gesellschaft*, t. XI, 2031.

dérivés. Enfin, en 1876, Griess a obtenu synthétiquement la bétaïne en prenant le glycocolle pour point de départ. D'après cette synthèse, qui fait de la base anhydre un *triméthylglycocolle*, la bétaïne est devenue le type de bases nouvelles, qui ont reçu le nom générique de *bétaïnes*.

Préparation.

Pour retirer cette base de la betterave, Scheibler précipite par le phosphotungstate de soude le jus de cette racine, acidulé par l'acide chlorhydrique et fraîchement exprimé; on sépare le précipité, qui est formé d'albumine et de matières colorantes; on ajoute une nouvelle quantité de réactif et on abandonne le tout à lui-même pendant 8 à 10 jours. Il se fait peu à peu, sur les parois du vase, un précipité cristallin; on le lave à l'eau et on le fait digérer avec un lait de chaux, afin de précipiter l'acide phosphotungstique à l'état de sel calcaire, tandis que la base reste en solution. On sépare l'excès de chaux à l'état de carbonate, et, par évaporation de la liqueur filtrée, il se dépose de la bétaïne brute, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool fort et par décoloration par le noir animal, l'alcool laissant de côté une matière floconneuse et des sels de potassium.

La bétaïne est plus abondante dans les premières périodes de la végétation : des betteraves récoltées en juillet donnent un jus qui contient 0,23 pour 100 de bétaïne, tandis que cette proportion tombe à 0,1 pour 100 dans les betteraves mûres, cueillies en octobre.

Pour isoler la bétaïne des mélasses, on étend celles-ci de deux volumes d'eau et l'on opère comme ci-dessus, en rejetant le précipité formé en premier lieu par le phosphotungstate de soude.

Liebreich conseille de faire bouillir pendant 12 heures, avec de l'eau de baryte, la mélasse étendue d'eau; on évapore la solution filtrée, on enlève la baryte par l'acide carbonique et l'on épuise le résidu par l'alcool; l'extrait alcoolique, en solution concentrée, est alors additionné d'une solution de chlorure de zinc; le précipité, purifié par cristallisation dans l'eau, est précipité par la baryte et cette dernière, après séparation de zinc, par une quantité calculée d'acide sulfurique. Le chlorhydrate de bétaïne cristallise par la concentration de la liqueur filtrée.

On obtient encore la bétaïne en soumettant la névrine à une oxydation ménagée au moyen du permanganate de potassium ou de l'acide chromique, ou encore en faisant réagir à 100°, pendant plusieurs heures, l'acide trichloracétique sur la triméthylamine. (Liebreich.)

Griess fait réagir 3 molécules d'iodure de méthyle sur une molécule de glycocolle, dissous dans une lessive concentrée de potasse. Le liquide s'échauffe bientôt et devient acide; on le sature de temps en temps par la potasse, jusqu'à ce que l'acidité ne se produise plus. On neutralise alors par l'acide iodhydrique, on chasse l'alcool méthylique par distillation, on étend d'eau et on ajoute une solution d'iode dans l'acide iodhydrique. Il se dépose des aiguilles brillantes qui constituent un periodure, d'où il est facile d'extraire la base libre.

La bétaïne a été retirée des feuilles du *Lycium barbatum*.

Propriétés.

La bétaïne se dépose dans l'alcool concentré en cristaux volumineux, brillants, déliquescents. A 101°, ils s'effleurissent et perdent une molécule d'eau de cristallisation.

Elle est très soluble dans l'eau, car celle-ci, saturée à 25°, renferme 61,8 pour 100 de base anhydre. Cette dissolution possède une saveur fraîche et sucrée ; elle est sans action sur les réactifs colorés et n'agit pas sur la lumière polarisée.

Chauffée graduellement, elle se boursoufle, répand l'odeur de la méthylamine, puis celle du sucre brûlé, en laissant finalement un résidu charbonneux très divisé.

La potasse aqueuse l'attaque à l'ébullition avec dégagement de triméthylamine et formation d'une base non volatile, à laquelle Scheibler attribue pour formule $C^{16}H^{17}AzO^{10}$.

La bétaïne n'est pas attaquée par l'acide chromique; l'acide iodhydrique concentré est sans action sur elle, même à la température de 210°.

Le *chlorhydrate de bétaïne,*

$$C^{10}H^{11}AzO^{4}.HCl,$$

cristallise en belles tables incolores, volumineuses, inaltérables à l'air, appartenant au systémes clinorhombique,

Le *chloraurate,*

$$C^{10}H^{11}AzO^{4}.HCl.Au^{2}Cl^{3},$$

est en aiguilles minces ou en lamelles solubles dans l'eau bouillante, peu solubles à froid,

Le *chloroplatinate,*

$$C^{10}H^{11}AzO^{4},HCl.PtCl^{2} + Aq,$$

cristallise dans l'eau en prismes volumineux, qui s'effleurissent à l'air pour se transformer en une poudre jaune.

Le *sulfate,* l'*oxalate acide,* les *phosphates* bi et tribasiques sont susceptibles de cristalliser.

Le *citrate,* le *malate* et le *tartrate* n'ont été obtenus que sous forme de masses hygroscopiques. (Scheibler.)

Le *chlorure zinzique,*

$$C^{10}H^{11}AzO^{4}.2ZnCl,$$

se dépose sous forme de cristaux microscopiques. (Liebreich.)

D'après ce qui précède, on voit que la bétaïne, desséchée à 100°, $C^{10}H^{11}AzO^{4}$, fixe directement les acides, sans élimination d'eau. Bruhl a démontré que le chlorhydrate de triéthylglycocolle, homologue de la bétaïne, est un véritable

chlorure d'ammonium quaternaire, ne perdant son chlore que sous l'influence de l'oxyde d'argent.

Bétaïnes.

Les bétaïnes qui ont été décrites jusqu'ici sont les suivantes :

1° Le *triméthylglycocolle* (bétaïne),

$$C^{10}H^{11}AzO^4,$$

dont on vient de retracer l'histoire ;

2° Le *triéthylglycocolle*, $C^{16}H^{17}AzO^4$;

3° La *triméthylalamine*, $C^{12}H^{13}AzO^4$;

4° La *triméthylbenzobétaïne*, $C^{20}H^{13}AzO^4$;

5° La *triméthylanisobétaïne*, $C^{22}H^{15}AzO^6$;

6° L'*hexaméthyl-diamidobenzobétaïne*,

$$C^{26}H^{22}Az^2O^6 ;$$

7° La *phosphobétaïne*, $C^{10}H^{11}PhO^4$;

et le corps

$$C^{16}H^{17}PhO^4,$$

qui correspond au triéthylglycocolle.

TRIÉTHYLGLYCOCOLLE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{17}AzO^4 = C^4H^2(C^4H^5)^3AzO^4$
Atom. . . $C^8H^{17}AzO^2 = CH^2.CO$ / $(C^2H^5)^3Az - O$ (CH², CO reliés respectivement à Az et O).

Syn. : *Acide triéthylamidoacétique*.

Cette base a été découverte par Hofmann en chauffant pendant plusieurs heures à 100°, en tubes scellés, un mélange d'éther chloracétique et de triéthylamine. On obtient ainsi un composé éthéré

$$C^4H^3Cl(C^{16}H^{17}AzO^4),$$

que l'oxyde d'argent saponifie en mettant la base en liberté.

D'après Brühl, la réaction de la triéthylamine, vers 100°, sur l'éther chloracétique, engendre du chlorure de triéthylglycocolle et du chlorhydrate de triéthylamine, ce dernier sel étant d'autant moins abondant qu'on opère à une température plus basse; par exemple, vers 70°, la quantité formée est très atténuée. Après 12 heures de chauffe, le produit de la réaction est incolore, cristallin et il n'y a pas de pression à l'ouverture des tubes; on le fait bouillir avec de l'eau pour chasser la triéthylamine en excès, puis avec de la baryte, en quantité suffisante pour décomposer le chlorhydrate de triéthylamine; on filtre, on enlève l'excès de baryte par l'acide carbonique et la baryte dissoute par l'acide sulfurique, puis on ajoute du carbonate de plomb et l'on évapore à sec. Le résidu est repris par l'alcool absolu; celui-ci laisse un sel de plomb qu'on met à part, et dissout un corps qu'il abandonne à l'évaporation sous forme d'une masse cristalline radiée, très déliquescente. Ce corps résulte de la combinaison des deux corps réagissants par perte d'éthylène, car il donne un chloroplatinate

$$(C^{16}H^{18}O^4Az)Pt^2Cl^6.$$

C'est le corps obtenu par Hofmann en faisant réagir l'oxyde d'argent, puis l'acide chlorhydrique sur le produit d'addition. La baryte opère donc la saponification à la manière de l'oxyde d'argent :

$$C^4H^4(C^4H^3ClO^4).Az(C^4H^5)^3 + H^2O^2 = C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^3ClO^4.Az(C^4H^5)^3.$$

Quant au sel de plomb, il fournit le même chlorure

$$C^{16}H^{18}AzO^4.Cl,$$

sous l'influence de l'hydrogène sulfuré. L'oxyde d'argent enlève le chlore et fournit la base libre :

$$C^{16}H^{18}AzO^4.Cl + AgHO^2 = AgCl + H^2O^2 + C^{16}H^{17}AzO^4.$$

Le triéthylglycocolle est un corps cristallisé dont la solution aqueuse est neutre aux réactifs colorés. Il possède toutes les allures d'un glycocolle, car il remplit à la fois le rôle d'une base et celui d'un acide.

Bouilli avec de l'eau de baryte, il ne donne lieu à aucune base volatile; il se forme une combinaison barytique, que l'acide sulfurique décompose en mettant de nouveau l'alcali-acide en liberté; il en est de même lorsqu'on opère en vase clos, même à une température de 250°, stabilité d'autant plus remarquable que le triméthylglycocolle libre ne peut supporter cette température.

Chauffé graduellement, il ne donne des produits à la distillation qu'au-dessus de 200°; vers 210°, il passe un liquide à odeur ammoniacale, formé principalement de triéthylamine et de triéthylglycocolle inaltéré. Vers 250°, on recueille une petite quantité d'un produit brunâtre, empyreumatique, et il reste dans la cornue un peu de charbon brillant. Indépendamment de ces produits principaux, on constate la présence d'autres bases, mais en trop faible quantité pour être examinées. Lorsque la distillation est comprise entre 210° et 250°, le tiers environ du produit est constitué par la triéthylamine, tandis que près de la moitié représente du triéthylglycocolle inaltéré; ce dernier est

donc susceptible de se volatiliser, mais la température à laquelle il distille est voisine de celle à laquelle il se décompose. (Brühl.)

Le *chlorure de triéthylglycocolle* est un sel cristallisé, déliquescent. Il est très stable; chauffé avec de l'ammoniaque alcoolique, à des températures croissantes, il ne donne qu'un peu de sel ammoniac au-dessus de 200°; la soude aqueuse ou, en solution alcoolique, l'éthylate de sodium, dissous dans l'alcool, sont également sans action. Il est également distillable, mais il se décompose encore plus aisément que la base libre. (Brühl.)

L'*iodure de triéthylglycocolle*,

$$C^{16}H^{18}AzO^4I.C^{16}H^{17}AzO^4,$$

est sous forme de cristaux basiques très solubles dans l'eau.

L'*azotate* est précipité de sa solution alcoolique par l'éther, en belles aiguilles.

Le *chloraurate* est en aiguilles solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{18}Az.O^4Cl.PtCl^2,$$

cristallise en magnifiques prismes rhomboïdaux[1]

TRYMÉTHYL-α-BÉTAÏNE

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \quad C^{12}H^{15}AzO^4 = C^6H^4(C^2H^3)^3AzO^4. \\ \text{Atom.} \quad C^6H^{15}AzO^2. \end{cases}$$

Syn. : *Triméthyl-alanine. — Triméthyl-α-propiobétaïne.*

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant 12 heures, de la triméthylamine et de l'éther α-chloropropionique, directement ou en présence de l'alcool faible, la base est absorbée. On traite le produit de la réaction par la baryte bouillante, jusqu'à expulsion complète de la triméthylamine; on précipite la baryte par l'acide sulfurique; le liquide filtré est bouilli avec de l'hydrate de plomb en excès, filtré de nouveau et abandonné sous la cloche sulfurique. Dans cette série d'opérations, la baryte saponifie le produit d'addition, puis donne le composé barytique correspondant, qui est ensuite décomposé par l'acide sulfurique :

$$[C^6H^4ClO^4.(C^2H^3)^3Az] + PbHO^2 = PbCl + H^2O^2 + C^6H^4(C^2H^3)^3AzO^4.$$

La triméthyl-α-bétaïne est une masse cristalline, très déliquescente, se présentant sous l'apparence de cristaux cubiques. Elle est neutre, inodore, à saveur sucrée, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Soumise à la distillation, elle commence à bouillir vers 210° ; il passe de la triméthylamine et un produit complexe, empyreumatique, qui ne contient pas de bétaïne.

Le *chlorhydrate* et l'*azotate* sont sous forme d'aiguilles très déliquescentes.

1. Hofmann. *Comptes rendus*, t. LIV, 252, 1862.

L'*iodhydrate* est un sel basique qui renferme

$$C^{12}H^{15}AzO^{4}I\ C^{12}H^{15}AzO^{4}.$$

Il cristallise en beaux prismes, solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate* cristallise en prismes brillants, de couleur aurore, surmontés d'un pointement, qui peut acquérir jusqu'à 10 millimètres de longueur sur 1 millimètre d'épaisseur. Il est soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le *chloraurate* est un précipité pulvérulent, jaune d'or, très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et l'éther; l'eau l'abandonne en aiguilles très volumineuses, d'une grande beauté.

Chose curieuse, la triéthylamine ne réagit pas sur l'éther α-chloropropionique. Toutefois, vers 200° et après quelque jours de chauffe, on n'obtient qu'une masse goudronneuse, brune, imprégnée d'un liquide foncé. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'éther chlorhydrique en abondance. (Brühl.)

TRIMÉTHYL-BENZOBÉTAÏNE

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}AzO^{4} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})^{3}AzO^{4}$.
Formules { Atom. . . $C^{10}H^{15}AzO^{2} = C^{7}H^{4}(CH^{3})^{3}AzO^{2}$.

Cette bétaïne s'obtient en délayant l'acide amido-benzoïque dans l'alcool méthylique, ajoutant assez de potasse pour le dissoudre, puis trois molécules d'iodure de méthyle. Après 5 jours de contact, on distille l'alcool, on ajoute de l'acide iodhydrique et l'on décompose par l'hydrate de plomb l'iodhydrate cristallin qui se dépose. (Griess.)

La base libre cristallise en petites aiguilles incolores, renfermant une molécule d'eau, qui est enlevée à 105°. Elle possède une saveur amère; elle est déliquescente, très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

A chaud, elle fond et se transforme en son isomère, le *diméthylamidobenzoate de méthyle*,

$$C^{2}H^{2}[C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}AzO^{4}],$$

liquide jaunâtre, aromatique, bouillant à 270°, insoluble dans l'eau, susceptible de se combiner avec les acides, et que les acides forts ou la potasse dédoublent en alcool méthylique et en acide diméthylamidobenzoïque.

L'*iodhydrate de triméthyl-benzobétaïne*,

$$C^{20}H^{15}AzO^{4},HI + H^{2}O^{2},$$

cristallise en prismes courts, solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillants, insolubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{15}AzO^4.HCl.PtCl^2 + 2H^2O^2,$$

est en prismes jaunes, peu solubles dans l'eau froide.

TRIMÉTHYL-ANISOBÉTAÏNE

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{15}AzO^6 = C^{16}H^6(C^2H^3)^3AzO^6$.
Atom . . . $C^{11}H^{15}AzO^3 = C^8H^6(CH^3)^3AzO^3$.

Elle s'obtient, comme la précédente, en prenant pour point de départ l'acide amido-anisique.

Elle cristallise en prismes volumineux, brillants, contenant 5 molécules d'eau. Elle est très soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool, insoluble dans l'éther; sa saveur est amère. Elle est neutre aux réactifs colorés.

L'*iodhydrate* est en longues aiguilles incolores, brillantes, solubles dans l'eau bouillante, à peine dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *chlororoplatinate* cristallise en lamelles jaunes, très peu solubles dans l'eau froide.

Soumise à la distillation sèche, la triméthyl-anisobétaïne se transforme en un isomère, qui est l'éther méthylique de l'*acide diméthylamidanisique*.

$$C^2H^2[C^{16}H^6(C^2H^3)^2AzO^6],$$

éther aromatique, insoluble dans l'eau, bouillant à 288°.

HEXAMÉTHYL-DIAMIDOBENZOBÉTAÏNE

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^2(C^2H^3)^6Az^2O^4 + H^2O^2$.
Atom . . . $C^7H^2(CH^3)^6Az^2O^2 + H^2O$.

Syn. : *Acide diamidobenzoïque hexaméthylé.*

Elle a été obtenue par Griess en ajoutant à une molécule d'acide amidobenzoïque dix fois son poids d'alcool méthylique, deux fois autant de potasse qu'en exige la saturation, et six molécules d'iodure de méthyle. La réaction commence bientôt, il se dégage de la chaleur et le mélange devient acide; on ajoute une quantité de potasse égale à la moitié de celle qui a été primitivement employée, et l'on renouvelle cette addition tant que le liquide devient acide. Après 24 heures, la réaction étant terminée, on filtre, on évapore l'alcool méthylique et l'on ajoute de l'acide iodhydrique au résidu; il se forme une masse cristalline qu'on lave à l'eau froide et qui représente l'iodhydrate de la base cherchée; il est accompagné d'un autre iodure très soluble dans l'alcool.

Cet iodhydrate, qui a pour formule :

$$C^{14}H^2(C^2H^3)^6Az^2O^4.2HI + H^2O^2,$$

est soluble dans l'eau bouillante et très peu soluble dans l'eau froide, ainsi que dans l'alcool bouillant ; il cristallise aisément en lamelles, qui sont des tables hexagonales; il renferme une molécule d'eau de cristallisation, qu'il ne perd qu'à une température élevée. Il donne, avec l'iodure de potassium ioduré, un periodure qui cristallise en fines aiguilles brunes.

Traité par l'oxyde d'argent, il fournit la base libre, qui cristallise par évaporation en lamelles incolores, très hygroscopiques. Ce corps n'est pas un acide et le nom d'*acide diamidobenzoïque hexaméthylé* ne lui convient pas, car il jouit de propriétés basiques très prononcées. D'ailleurs sa solution est très alcaline; caustique, avide d'acide carbonique ; elle précipite les solutions métalliques. On pourrait se rendre compte de ce fait en admettant que la base dérive d'une glycérine benzoïque,

$$C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}),$$

dans laquelle les éléments de deux molécules d'eau sont remplacés par deux molécules de triméthylamine, et la troisième par son volume d'oxygène :

$$C^{14}H^{2}[(C^{2}\dot{H}^{2})^{3}AzH^{3}][(C^{2}\dot{H}^{2})^{3}AzH^{3}](O^{4})$$

ce qui en fait un corps deux fois alcali, et seulement une fois acide.

Le *chlorhydrate d'hexaméthyl-diamidobenzobétaïne*,

$$C^{14}H^{2}(C^{2}H^{3})^{6}Az^{2}O^{2}.2HCl + 4H^{2}O^{2},$$

est en lamelles incolores, brillantes, hexagonales, solubles, dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant. Il retient quatre molécules d'eau, qu'il perd à 100°. Il donne avec le chlorure platinique un chloroplatinate cristallin, ayant pour formule :

$$C^{14}H^{2}(C^{2}H^{3})^{6}Az^{2}O^{4}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Le *carbonate*,

$$C^{14}H^{2}(C^{2}H^{3})^{6}Az^{2}O^{4}.2C^{2}H^{2}O^{6} + 3H^{2}O^{2},$$

s'obtient en faisant réagir le carbonate d'argent sur l'iodure. Il cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, solubles dans l'eau, à réaction très alcaline.

BÉTAÏNES PHOSPHORÉES

Ce sont des bétaïnes dans lesquelles l'azote est remplacé par du phosphore. On en connaît actuellement deux : celle qui a été obtenue par Hofmann en 1862 et qui correspond au triéthylglycocolle, l'autre qui répond à la bétaïne ordinaire.

Phosphobétaïne.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{13}PhO^4$.
{ Atom. . . $C^5H^{13}PhO^2$.

Elle a été obtenue par A. Meyer, en chauffant à 100°, pendant 5 à 6 heures, un mélange d'acide chloracétique et de triméthylphosphine. On obtient ainsi une masse déliquescente, parsemée de cristaux. On dissout dans l'eau le produit brut de la réaction et l'on ajoute du chlorure de platine, ce qui donne lieu à un précipité cristallin d'un jaune orangé; ce dernier, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, abandonne des cristaux rhomboïdaux, ayant pour formule :

$$C^4H^2(C^2H^3)^3PhO^4.HCl.PtCl^2.$$

On obtient le chlorure correspondant en décomposant ce sel double par l'acide sulfhydrique et en évaporant dans le vide, ce qui fournit une masse cristalline déliquescente.

La base libre, obtenue en transformant ce chlorure en sulfate et en décomposant celui-ci par la baryte, puis, en évaporant dans le vide, se présente sous forme d'une belle masse cristalline radiée.

L'*iodure de phosphobétaïne*,

$$C^4H^2(C^2H^3)^3PhO^4.HI,$$

cristallise en lamelles solubles dans l'eau.

L'*azotate* est soluble et cristallisable.

Le *chloraurate* cristallise en longues aiguilles jaunes, solubles dans l'eau.

Triéthylglycocolle phosphoré.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{17}PhO^4$.
{ Atom. . . $C^8H^{17}PhO^2$.

L'éther chloracétique réagit sur le triéthylphosphine comme sur la triméthylamine : on obtient un chlorure

$$C^{16}H^{18}PhO^4.Cl,$$

que l'oxyde d'argent transforme en triéthylglycocolle, dans lequel l'azote est remplacé par le phosphore.

L'*iodure*, qui est basique, a pour formule :

$$[C^{16}H^{18}PhO^4I + C^{16}H^{17}PhO^4] :$$

ACIDE ASPARTIQUE

Formules { Equiv. . . $C^8H^7AzO^8 = C^8H^4(AzH^3)(O^4)(O^4)$.
Atom. . . $C^4H^7AzO^4$.

Syn. : *Acide asparamique*.

Historique.

L'acide aspartique a été obtenu par Plisson, en 1827, en faisant bouillir une solution aqueuse d'asparagine avec de l'oxyde de plomb, tant qu'il se dégage d'ammoniaque, l'aspartate de plomb étant ensuite décomposé par l'acide sulfhydrique. Son analyse a été faite en 1835 par Pelouze et Boutron-Charlard. Il a été successivement étudié par Liebig, Piria, Dessaignes, Pasteur, Ritthausen et Kreusler. Celui qui dérive de l'asparagine est doué du pouvoir rotatoire, tandis que celui qu'on obtient en portant des sels ammoniacaux, des acides malique, maléique ou fumarique, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée (Dessaigne). Il y a donc un acide aspartif actif et un acide aspartique inactif ; mais en dehors de cette différence, les deux corps jouissent exactement des mêmes propriétés.

L'acide aspartique, désigné parfois improprement sous le nom d'*acide amidosuccinique*, est un alcali primaire et un acide bibasique, dérivant d'un alcool triatomique :

Alcool triatomique. . . . . . . $C^8H^4(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Acide-alcool. . . . . $C^8H^4(H^2O^2)(O^4)(O^4)$.
Acide-alcali . . . . $C^8H^4(AzH^3)(O^4)(O^4)$.

L'alcool n'est pas encore connu, mais l'acide-alcool n'est autre chose que l'acide malique.

ACIDE ASPARTIQUE ACTIF

Au lieu de faire bouillir l'asparagine avec l'oxyde de plomb jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, Pelouze et Boutron-Charlard conseillent l'emploi de l'eau de baryte ; on fait bouillir tant qu'il se forme de l'ammoniaque, on précipite la liqueur encore chaude par l'acide sulfurique, on filtre et l'acide se dépose par le refroidissement ou par concentration.

Liebig maintient l'asparagine en ébullition avec de la potasse caustique, sursature par l'acide chlorhydrique, évapore au bain-marie ; le résidu, lavé à l'eau froide, pour enlever le chlorure de potassium, constitue l'acide aspartique.

La faible solubilité de ce corps permet aussi de l'obtenir en faisant bouillir une solution d'asparagine avec de l'acide clhorhydrique ou même de l'acide nitrique ; en sursaturant ensuite la liqueur froide par du marbre ou du carbonate de magnésie, l'acide aspartique se précipite en petits cristaux.

L'acide aspartique prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur la crème du lait, l'albumine du blanc d'œuf, la corne et les matières albuminoïdes d'origine végétale (Ritthausen). On en obtient aussi dans la décomposition des matières albuminoïdes par le brome (Hlasiwetz et Habermann), par l'eau de baryte (Schützenberger), ou dans l'oxydation de la conglutine par le permanganate de potassium (Pott)[1].

D'après Kreusler, les matières protéiques d'origine animale fournissent toujours de l'acide aspartique, mais en faible quantité, et point d'acide glutamique; de telle sorte que l'acide aspartique, sous ce rapport, vient se ranger à côté de la leucine et de la tyrosine.

L'acide aspartique cristallise ordinairement en tables minces, rectangulaires, tronquées sur les angles; les cristaux sont soyeux, micacés, et en général très petits; ils appartiennent au système rhombique. Leur densité à 12°,5 est égale à 1,6613.

Il est très peu soluble dans l'eau froide, car il en exige 364 p. à 11° pour se dissoudre; il est encore moins soluble dans l'alcool; par contre, il est assez soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, ainsi que dans les solutions alcalines. Il est inodore, acide au goût, avec une sensation de bouillon de viande.

Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée; il en est de même en présence des acides; mais, chose curieuse, il dévie à gauche dans la potasse, la soude ou l'ammoniaque. La déviation, pour la teinte sensible, est égale à + 38°,86 dans l'acide nitrique faible (Pasteur) et seulement de + 25°,16 pour la raie jaune du sodium (Ritthausen). Dans une solution chlorhydrique, pour une longueur de 100 millimètres, on a :

$$[\alpha]j = +27°,86.$$

L'acide nitreux décompose l'acide aspartique, avec dégagement d'azote et formation d'acide malique gauche.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide aspartique se boursoufle beaucoup, se charbonne et dégage de l'ammoniaque, ainsi qu'une odeur qui rappelle celle qu'on observe dans la distillation des matières animales. (Plisson.)

C'est un corps très stable, qui n'est pas altéré, par les acides chlorhydrique et sulfurique dilués, même à l'ébullition; l'acide nitrique seul est sans effet, à moins toutefois que la solution ne soit très concentrée. Avec de l'acide nitrique, nitreux, ou de l'acide pur dans lequel on fait passer un courant de bioxyde d'azote, il y a formation d'acide malique actif et dégagement d'azote :

$$C^8H^7AzO^8 + AzO^4H = Az^2 + H^2O^2 + C^8H^6O^{10}.$$

L'acide aspartique est détruit à chaud par l'acide sulfurique concentré.

Suivant Schaal, lorsqu'on chauffe l'asparagine au bain-marie avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, et qu'on chauffe la masse desséchée d'abord à 120°, puis à 140° et finalement à 200° dans un courant d'acide carbonique, jusqu'à cessation de vapeurs acides, elle se transforme en deux substances, l'une

1. Pott. *Journ. für prakt. Chem.*, t. VI, 91 (2).

peu soluble dans l'eau, et l'autre insoluble ; cette dernière prend surtout naissance lorsque la température a été graduellement élevée et qu'elle a été maintenue pendant plusieurs jours. La substance peu soluble donne à l'analyse du sel argentique des chiffres qui conduisent à la formule $C^{32}H^{14}Az^{4}O^{18}$. Après l'action de l'eau, la matière insoluble a pour formule :

$$C^{64}H^{26}Az^{8}O^{32} + 12H^{2}O^{2},$$

et elle perd son eau à 100-120°.

Par une ébullition prolongée des dissolutions ammoniacales de ces deux corps avec de l'eau de baryte, on obtient de l'acide aspartique inactif; aussi Schaal les considère-t-il comme des anhydrides de l'acide aspartique :

$$4C^{8}H^{7}AzO^{8} - 7H^{2}O^{2} = C^{32}H^{14}Az^{4}O^{18}.$$
$$8C^{8}H^{7}AzO^{8} - 15H^{2}O^{2} = C^{64}H^{26}Az^{8}O^{32}.$$

Ces équations sont peu probables.

ACIDE ASPARTIQUE INACTIF

Dessaignes l'a obtenu en 1852 en chauffant à 200° la bimalate d'ammoniaque et en faisant bouillir pendant quelques heures le résidu avec de l'acide chlorhydrique; la solution fournit par concentration et par refroidissement du chlorhydrate d'acide aspartique cristallisé. On dissout ce sel dans l'eau, on divise le soluté en deux parties égales, on sature l'une d'elles par l'ammoniaque avant d'y ajouter l'autre : il se fait une abondante cristallisation d'acide aspartique inactif.

Les cristaux, qui appartiennent au système clinorhombique, sont toujours très petits et réunis en croûtes étoilées; parfois ils prennent une forme lenticulaire et l'on y observe des hémitropies ; leur densité à 12°,5 est égale à 1,6632.

Il est plus soluble dans l'eau que l'acide actif; toutefois, il exige encore 208 p. d'eau à 13°,5 pour se dissoudre. Il est très soluble dans les acides nitrique et chlorhydrique, et toutes ses solutions n'ont aucune action sur le plan de polarisation des rayons lumineux. Il se conduit vis-à-vis de l'acide nitreux comme l'acide actif, mais en donnant naissance à de l'acide malique inactif, c'est-à-dire privé de tout pouvoir rotatoire.

Dessaignes paraît avoir obtenu l'acide aspartique inactif en traitant l'asparagine comme le bimalate d'ammoniaque, résultat conforme aux expériences de Schaal.

Combinaisons de l'acide aspartique avec les acides.

Chlorhydrate.

Formules { Équiv. . . $C^8H^7AzO^8.HCl$.
{ Atom. . . $C^4H^7AzO^4.HCl$.

On obtient ce sel en évaporant au bain-marie l'acide aspartique dans de l'acide chlorhydrique, ou mieux par dissolution et à l'évaporation spontanée. Avec l'actif et l'inactif, on obtient deux sels très solubles ayant la même composition, mais des formes cristallisées différentes ; en outre, le premier est seul doué du pouvoir rotatoire.

Le *chlorhydrate actif* est en cristaux qui appartiennent au système orthorhombique. Ce sont des prismes d'environ 90°, tronqués sur deux arêtes latérales opposées et terminés par des facettes inclinées sous un angle de 115° environ, appartenant à un tétraèdre régulier.

Le pouvoir rotatoire dextroygre a pour valeur :

$$[\alpha]j = + 24°,4.$$

Lorsqu'on cherche à le dissoudre dans l'eau, il se décompose en précipitant beaucoup d'acide aspartique, mais on arrête cette précipitation par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique. A l'air, il tombe en déliquescence et une décomposition partielle se produit. Sous l'influence de la chaleur, il dégage de l'eau, des vapeurs acides, et se transforme en *fumaramide*.

Le *chlorhydrate inactif* est en cristaux inaltérables à l'air, qui appartiennent au système clinorhombique. Toutefois, pendant les chaleurs de l'été, il devient d'un blanc mat, perd son éclat et sa transparence.

L'eau le dissocie, mais sans former de précipité ; on obtient celui-ci par l'addition d'alcool. Sous l'influence de la chaleur, il se comporte comme son isomère.

L'*azotate* d'acide aspartique est sous forme de beaux cristaux ; on l'obtient comme le chlorhydrate.

Sulfate d'acide aspartique.

Formules { Équiv. . . $C^8H^7AzO^8.S^2H^2O^8$
{ Atom. . . $C^4H^7AzO^4.S^2H^2O^4$.

On l'obtient en saturant peu à peu avec de l'acide aspartique de l'acide sulfurique concentré ; en abandonnant la solution à elle-même dans un flacon, il se forme peu à peu de gros prismes agglomérés ; on les fait égoutter sur une plaque poreuse, on les lave rapidement à l'alcool et on les sèche sous la cloche sulfurique.

Aspartates métalliques.

En sa qualité d'acide bibasique, l'acide aspartique peut former deux séries de sels :

1° *Des sels acides* de la formule :

$$C^8H^6MAzO^8.$$

Ce sont les sels neutres des anciens auteurs.

2° *Des sels neutres*, sels basiques des auteurs :

$$C^8H^5M^2AzO^8.$$

Les premiers sont solubles pour la plupart et possèdent une saveur caractéristique qui rappelle celle du bouillon de viande. Actifs ou inactifs, ils ont la même composition, possèdent les mêmes propriétés chimiques, les différences portant seulement sur le pouvoir rotatoire, la solubilité et la forme cristalline. Les aspartates actifs ont été surtout étudiés.

Aspartate d'ammoniaque.

Sel fort soluble dans l'eau, difficilement cristallisable ; sa solution devient acide à l'évaporation.

Aspartate de potassium.

Formules { Équiv. . . $C^8H^6KAzO^8$.
Atom. . . $C^4H^6KAzO^4$.

Ce sel est très soluble. Les solutions très concentrées finissent par laisser déposer des cristaux, qu'il est difficile d'isoler complètement de leurs eaux mères.

Aspartates de sodium.

Formules { Équiv. . . $C^8H^6Na^2AzO^8 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^4H^6Na^2AzO^4 + H^2O$.

Lorsqu'on ajoute de la soude caustique ou du carbonate de soude aux deux acides aspartiques, jusqu'à saturation, puis qu'on abandonne les liquides à une évaporation lente, on obtient des sels parfaitement neutres aux réactifs colorés, l'un actif, l'autre inactif, de même composition et offrant les mêmes

réactions chimiques ; mais les formes cristallines sont distinctes et incompatibles.

Le *sel actif* est en prismes aiguillés, rhombiques, généralement hémièdres; 100 p. d'eau à 12°,2 en dissolvent 89,19 et le pouvoir rotatoire de la solution, pour une longueur de 100 millimètres a pour valeur :

$$[\alpha]j = -2^{\circ},23.$$

Il perd son eau de cristallisation vers 160°, et se boursoufle beaucoup à une température plus élevée. Additionné d'un nouvel équivalent de soude, il donne un soluté qui refuse de cristalliser; il se forme sans doute dans ce cas un dérivé disodique, $C^8H^5Na^2AzO^8$.

Le *sel inactif* cristallise dans le système clinorhombique, et présente souvent des cristaux hémièdres. Il est un peu moins soluble que son isomère, car 100 p. à 12°,5 n'en prennent que 85,8 p.

Aspartates de baryum.

La baryte forme, avec l'acide aspartique, deux combinaisons, un sel acide et un sel neutre.

Le *sel acide* de l'acide actif

$$C^8H^6BaAzO^8 + 2H^2O^2$$

cristallise en aiguilles fines, soyeuses, solubles dans l'eau, perdant à 160° 14,4 pour 100 d'eau.

Le *sel acide* de l'acide inactif est sous forme d'une masse gommeuse, incristallisable.

Le *sel neutre* se prépare en ajoutant peu à peu de l'hydrate de baryte à une solution chaude et peu concentrée du sel acide, jusqu'à ce que le tout se prenne en une masse cristalline; on ajoute de l'eau, on fait bouillir et l'on filtre. Par le refroidissement, et à l'abri du contact de l'acide carbonique de l'air, il se dépose des prismes brillants, assez volumineux, ayant pour formule :

$$C^8H^5Ba^2O^8 + 3H^2O^2.$$

Dans le vide, ce sel perd la moitié de son poids d'eau ; il devient anhydre à 160°. (Dessaignes.)

Il a une forte réaction alcaline ; un courant d'acide carbonique en précipite la moitié de la baryte à l'état de carbonate.

Aspartates de chaux.

Les *aspartates acides*, actif et inactif, sont très solubles dans l'eau ; à l'évaporation, ils ne donnent qu'une matière gommeuse, incristallisable.

Le *sel neutre* s'obtient en ajoutant de la chaux, en léger excès, à la solution du sel précédent. La liqueur étant filtrée, on obtient à l'évaporation spontanée de beaux cristaux prismatiques, qu'une nouvelle cristallisation débarrasse d'un peu de carbonate de chaux. Il répond à la formule

$$C^8H^5Ca^2AzO^8 + 4H^2O^2.$$

Il perd son eau de cristallisation à 160°.

Aspartates de magnésium.

On connaît un sel acide et un sel neutre.

Le *sel acide* est sous forme de croûtes cristallines, solubles dans 16 parties environ d'eau bouillante, insolubles dans l'alcool absolu.

Le *sel neutre*, qui est gommeux et incristallisable, s'obtient en saturant de magnésie le sel précédent.

Aspartates de cuivre.

Le *sel acide* de l'acide actif n'existe qu'à l'état de dissolution.

Lorsqu'on ajoute à une solution chaude d'aspartite acide de baryum une solution de sulfate de cuivre, on obtient une liqueur violet foncé qui laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles fines, soyeuses, bleues, très légères, ayant pour formule :

$$C^8H^5Cu^2AzO^8 + 5H^2O^2.$$

La liqueur surnageante, qui est peu colorée, renferme de l'acide sulfurique libre.

Ce sel neutre se dissout à chaud dans l'acide aspartique, en donnant une solution violette. Chauffé à 160°, il verdit et perd 31,78 pour 100 d'eau ; la formule $C^8H^5Cu^2AzO^8$ exige 31,65 pour 100.

Le sel ammonique de l'acide inactif donne avec le sulfate de cuivre un précipité blanc bleuâtre. (Wolff.)

L'aspartate neutre de potasse ne précipite pas par le chlorure ferrique, mais l'aspartate neutre de magnésie fournit un précipité soluble dans un excès de l'un ou l'autre sel.

L'*aspartate de zinc* est un sel blanc, non déliquescent.

L'*aspartate de nickel* s'obtient par évaporation, sous forme d'une masse verte, fendillée.

Aspartates de plomb.

On a préparé un sel acide et un sel neutre.

Le *sel acide* a pour formule, à 120° :

$$C^8H^6PbAzO^8.$$

On le prépare en précipitant l'aspartate de potassium par l'acétate de plomb. Il est soluble dans un excès de l'un ou l'autre sel, ainsi que dans l'acide azotique.

Le *sel neutre,* suivant Pasteur, a pour formule :

$$C^8H^5Pb^2AzO^8 + Aq.$$

Pasteur le considère comme un sel anhydre, ayant pour formule :

$$C^8H^6PbAzO^8 + PbO,$$

et ne perdant rien à 100°.

Lorsqu'on mélange l'aspartate de soude inactif avec de l'acétate de plomb ammoniacal, il se produit un précipité caillebotté. La liqueur filtrée, étendue de beaucoup d'eau, dépose après deux ou trois jours des cristaux nacrés, réunis en mamelons sphériques, durs et radiés. Ces cristaux possèdent la composition ci-dessus.

L'aspartate de soude actif se comporte d'une manière analogue ; il donne également, avec l'acétate de plomb ammoniacal, un précipité qui se rassemble en mamelons durs et striés. (Pasteur.)

L'*asparto-nitrate de plomb*,

$$C^8H^6PbAzO^8 + AzO^6Pb,$$

a été préparé par Piria de la manière suivante : on chauffe l'asparagine avec de l'acide nitrique pur, exempt de vapeurs nitreuses; on précipite par le nitrate de plomb et l'on chauffe le mélange de manière à redissoudre le précipité. Par le refroidissement, il se dépose des prismes annulaires, assez semblables à ceux du formiate de plomb [1].

Ces cristaux sont décomposés par l'eau, surtout à chaud. Ils n'éprouvent aucune perte à 150° ; à une température plus élevée, ils se décomposent avec une légère déflagration. La préparation de ce sel double ne réussit pas facilement, car l'action décomposante de l'eau semble indiquer que sa formation est en rapport avec le degré de concentration et aussi, probablement, avec la proportion relative des sels employés.

Aspartate de mercure.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide aspartique avec de l'oxyde mercurique, il se forme une poudre blanche qu'on lave à l'eau chaude; desséchée à 100°, elle répond, suivant Dessaignes, à la formule :

$$C^8H^6HgAzO^8.HgO.$$

Cette poudre possède donc la composition d'un sel neutre.

L'aspartate neutre de potasse précipite le sublimé, ainsi que le nitrate mer-

1. Piria. *Ann. chim. et phys*, t. XXII, 172. 3e série.

cureux. Les deux précipités sont blancs et se dissolvent dans un excès de l'un ou l'autre sel.

Aspartate d'argent.

Le *sel acide*,

$$C^8H^6AgAzO^8,$$

s'obtient en faisant bouillir l'acide aspartique avec de l'oxyde d'argent. La liqueur filtrée laisse déposer des cristaux jaunâtres contenant 45 pour 100 d'argent. (Dessaignes.)

Le *sel neutre*, d'après les analyses ci-dessous, paraît répondre à la formule :

$$C^8H^5Ag^2O^8 :$$

	Liebig.	Dessaignes.	Wolff.	Pasteur.	Théorie.
C.	14,07	»	»	»	13,84
H.	1,47	»	»	»	1,43
Ag	62,24	62,19	62	62,1—62,5	62,24

Lorsqu'on dissout l'acide aspartique dans un excès d'ammoniaque, et qu'on verse dans le soluté du nitrate neutre d'argent, le sel neutre qui se forme d'abord se redissout par l'agitation. Il devient persistant lorsqu'on ajoute un excès de sel d'argent et que les liqueurs ne sont pas trop étendues; il est alors blanc, amorphe.

La liqueur filtrée laisse déposer, du jour au lendemain, des cristaux réunis en petites masses sphériques, ayant la même composition que le précipité.

Les deux acides aspartiques se comportent exactement de la même manière dans ces conditions. (Pasteur.)

D'après Laurent, lorsqu'on verse dans du nitrate neutre d'argent une solution alcaline d'aspartate de potasse ou d'ammoniaque, il ne se dissout que de l'aspartate acide d'argent, tandis qu'il se précipite de l'oxyde d'argent; à l'ébullition, ce dernier réagit sur le sel dissous et le transforme en sel neutre. Une nouvelle addition d'aspartate alcalin détermine encore la formation d'aspartate acide et un précipité d'oxyde qui disparaît à son tour à l'ébullition.

Suivant Dessaignes, par l'addition d'aspartate d'ammoniaque légèrement alcalin à du nitrate d'argent, il se produit un précipité qui disparaît par l'agitation. Après 24 heures, il se dépose des cristaux blancs d'un sel neutre, alors que l'eau mère décantée donne à l'évaporation spontanée des cristaux d'aspartate acide d'argent.

ACIDE GLUTAMIQUE

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^9AzO^8 = C^{10}H^6(AzH^3)(O^4)(O^4)$.
{ Atom. . . $C^5H^9AzO^4$.

Historique.

Cet acide, homologue supérieur de l'acide aspartique a été obtenu en 1866 par Ritthausen, en même temps que la leucine et la tyrosine, par l'action prolongée de l'acide sulfurique sur le gluten.

Il existe dans le suc des vesces, en même temps que l'asparagine (Gorup-Besanez); dans les mélasses de betteraves, probablement à l'état de glutamine. D'après Ritthausen et Kreusler, il prend naissance dans l'hydratation des diverses matières albuminoïdes de nature végétale, sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, tandis que celles d'origine animale n'en fournissent point dans les mêmes circonstances; ces dernières en donnent au contraire lorsqu'on les hydrate au moyen de l'eau de baryte.

Les matières protéiques du gluten, de la fibrine du maïs, de la conglutine du lupin et des amandes, fournissent de l'acide glutamique, accompagné d'une moindre proportion d'acide aspartique, tandis qu'on observe l'inverse avec la légumine.

Voici un petit tableau qui donne approximativement, d'après Ritthausen et Kreusler, les proportions de ces deux alcalis-acides pour 100 p. en poids de matières protéiques :

	Acide glutamique.	Acide aspartique.
Mucédine.	25 p. 100	»
Fibrine du maïs..	10	1,4
Mélange de glutine, de mucédine et de fibrine.	8,8	1,1
Caséine du gluten	5,3	0,33
Conglutine du lupin.	3,5	2
Légumine (Fèves des marais). . . .	1,5	3,5

L'acide glutamique, qui est à la fois un alcali et un acide bibasique, dérive évidemment d'un alcool triatomique,

$$C^{10}H^6(H^2O^2)^3,$$

par la substitution de l'ammoniaque aux éléments d'une molécule d'eau, et par la transformation des deux fonctions alcooliques en fonction d'acide :

$$C^{10}H^6(AzH^3)(O^4)(O^4).$$

Préparation.

Pour préparer cet acide, Ritthausen épuise le gluten par l'alcool bouillant. Deux parties du résidu sec (fibrine végétale) sont bouillies pendant 24 heures au réfrigérant ascendant, avec 5 parties d'acide sulfurique et 13 p. d'eau ; la liqueur brune est ensuite saturée par la chaux, filtrée et évaporée au tiers ; on enlève l'excès de chaux par l'acide oxalique, l'excès de celui-ci par le carbonate de plomb, et l'on se débarrasse du métal dissous par l'acide sulfhydrique, puis on évapore jusqu'à cristallisation.

Ainsi obtenus les cristaux renferment de la tyrosine, qu'on sépare par l'eau bouillaute. Les eaux mères fournissent encore, après un repos prolongé, de l'acide glutamique et de la leucine.

L'acide glutamique est ordinairement mélangé d'un peu d'acide aspartique. Pour le purifier, on le reprend par l'alcool à 50° bouillant, on concentre la solution et on reprend le résidu à l'ébullition par le carbonate de cuivre. Le liquide filtré, traité par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide glutamique pur.

Propriétés.

L'acide glutamique cristallise en tétraèdres rhombiques, anhydres, brillants; il est hémiédrique et possède un pouvoir dextrogyre égal à + 34°,7. Il fond à 135°-140°, en se colorant en jaune.

Il exige pour se dissoudre 100 parties d'eau à 16°, 302 parties d'alcool à 32°, 1500 parties d'alcool à 80°. Ces solutés sont acides et décomposent les carbonates.

Lorsqu'on arrose 15 grammes d'acide glutamique de 20 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1,2, étendu de 10 centimètres cubes d'eau, et qu'on sature pendant plusieurs jours d'acide azoteux le mélange refroidi, celui-ci contient un homologue de l'acide malique, l'*acide glutamique*. Pour l'isoler, on étend d'eau, on neutralise par du marbre, puis par un lait de chaux, et l'on précipite la solution concentrée par uue addition d'alcool. Le glutamate de calcium, purifié par cristallisation, est décomposé par l'acide oxalique, ou mieux transformé en sel de plomb, qu'on traite ensuite par l'acide sulfhydrique. (Dittmar.) Cet acide, qui est cristallin et dextrogyre, prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{10}H^9AzO^8 + AzO^4H = Az^2 + H^2O^2 + C^{10}H^8O^{10}.$$

L'acide glutamique, chauffé avec de l'acide iodhydrique pendant 8 heures, à 120°, fournit de l'acide pyrotartrique normal. (Markownikoff.)

Il s'unit avec les bases pour engendrer des sels acides et des sels neutres. Les sels métalliques sont peu stables.

Glutamates métalliques.

Glutamates d'ammonium.

Le *sel diammonique*,

$$C^{10}H^7(AzH^4)^2AzO^8,$$

s'obtient en évaporant dans le vide une solution ammoniacale d'acide glutamique.

Il est en lamelles groupées, brillantes, qui perdent à 110°-115° la moitié de leur ammoniaque, pour se transformer en sel monammonique.

Ce dernier sel, chauffé à 190° pendant 4 ou 5 heures, perd deux molécules d'eau et se change en *glutimide :*

$$C^{10}H^8(AzH^4)AzO^8 = 2H^2O^2 + C^{10}H^8Az^2O^4.$$

Le produit de la réaction, repris par l'eau et par le noir animal, fournit de belles aiguilles, qu'on obtient également lorsqu'on chauffe à 150° l'éther glutamique avec une solution alcoolique d'ammoniaque, ou lorsqu'on fond l'acide glutamique avec de l'urée.

Glutamate de baryum.

Lorsqu'on sature l'acide glutamique par l'hydrate de baryum, puis qu'on ajoute une quantité de cet hydrate égale à celle déjà employée, on obtient par concentration dans le vide un sel barytique ayant pour formule :

$$C^{10}H^7Ba^2AzO^8 + 6H^2O^2.$$

Il cristallise en aiguilles brillantes, mamelonnées, fusibles à 125°

Glutamate de calcium.

Le *sel acide*,

$$C^{10}H^8CaAzO^8,$$

est en fines aiguilles hydratées, qui perdent leur eau de cristallisation à 120°.

Traité par l'acide chlorhydrique et l'alcool, il fournit à l'évaporation un résidu qui, débarrassé d'acide chlorhydrique par l'oxyde d'argent, laisse déposer des aiguilles soyeuses, acides, fusibles à 164°-165°, solubles dans l'alcool ordinaire et dans l'eau, constituant, l'*acide éthylglutamique :*

$$C^4H^4(C^{10}H^9AzO^8).$$

Glutamate de cuivre.

Lorsqu'on soumet à l'évaporation une solution d'acide glutamique, saturée par le carbonate de cuivre, il se dépose des cristaux prismatiques d'un bleu foncé, ayant pour composition :

$$2C^{10}H^7Cu^2AzO^8 + 5H^2O^2.$$

Ce sel perd son eau de cristallisation à 140°.

Glutamate d'argent.

On obtient le dérivé monargentique en saturant l'acide libre par le carbonate d'argent.

Avec le glutamate neutre d'ammoniaque et le nitrate d'argent, il se forme un précipité ayant pour formule :

$$C^{10}H^7Ag^2AzO^8.$$

Glutamates de sodium.

Le *sel monosodique* se prépare en saturant une solution d'acide glutamique par le carbonate de sodium. Il cristallise difficilement.

Le *sel disodique* est incristallisable. (Habermann[1].)

ACIDE GLYCÉRAMMIQUE

Formules { Équiv. . . $C^6H^7AzO^6 = C^6H^2(AzH^3)(H^2O^2)(O^4)$.
{ Atom. . . $C^3H^7AzO^3$.

Syn. : *Sérine.*

L'acide glycérammique a été découvert et décrit par Cramer, en 1865, sous le nom de *sérine.*

C'est un corps qui est à la fois *alcali*, *alcool* et *acide*. Il dérive de la glycérine, ou plus directement de l'acide glycérique :

Glycérine.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Acide glycérique.	$C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4)$.
Acide glycérammique.	$C^6H^2(AzH^3)(H^2O^2)(O^4)$.

On le prépare au moyen de la matière gélatineuse (séricine) retirée de la soie par une longue ébullition avec de l'eau.

1. Habermann. *Liebig's Ann. der chem.*, t. CLXXIX, 248.

On mélange une liqueur, renfermant 7 à 8 pour 100 de ce produit brut, avec le quart de son volume d'acide sulfurique et l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant pendant 24 heures. On sature par la chaux, on filtre le liquide et on l'évapore, en maintenant la neutralité. Il se sépare d'abord du sulfate de chaux et de la tyrosine, puis des mamelons cristallins de sérine; les eaux mères sirupeuses fournissent finalement de la leucine.

Pour purifier le produit ainsi obtenu, on le dissout dans 40 parties d'eau froide, on filtre, on précipite la chaux qui se trouve en dissolution par quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque, et on évapore la liqueur filtrée, jusqu'à cristallisation. Si la sérine est encore colorée, on la redissout dans l'eau, on ajoute quelques gouttes de sous-acétate de plomb et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb, en se précipitant, entraîne la matière colorante.

La sérine est en cristaux incolores, durs et cassants, assez volumineux, généralement réunis en croûtes cristallines ou en mamelons, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique.

Elle se dissout dans 32 parties d'eau à 10°, dans 24,2 parties à 20°; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse est légèrement sucrée, neutre aux réactifs colorés. Chauffée graduellement, elle se boursoufle et finit par répandre une odeur de corne brûlée.

Elle se combine à la fois aux acides et aux oxydes, à la manière de l'alanine, dont elle diffère par deux équivalents d'oxygène en plus.

La *combinaison cuivrique*,

$$C^6H^6CuAzO^6,$$

s'obtient en dissolvant à l'ébullition de l'hydrate de cuivre dans une dissolution de sérine. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux très colorés, qui rappellent les dérivés cuivriques de l'alanine et du glycocolle.

La *combinaison argentique*, qu'il est difficile d'obtenir pure, s'altère à la lumière.

Bouillie avec du carbonate de baryum, la sérine met de l'acide carbonique en liberté, et l'on obtient une combinaison barytique, qui n'a pas été examinée autrement.

Les acides minéraux étendus dissolvent mieux la sérine que l'eau pure et les solutés sont toujours acides. Toutefois, il se forme des combinaisons qui sont cristallisables, mais qui se décomposent facilement.

Le *chlorhydrate*,

$$C^6H^7AzO^6.HCl,$$

est sous forme d'aiguilles incolores, brillantes, groupées en étoiles. Il est très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool. Il ne paraît pas susceptible de former un chloroplatinate et l'eau lui enlève une partie de son acide.

L'*azotate*,

$$C^6H^7AzO^6.AzO^6H,$$

s'obtient en traitant une solution du sel précédent par le nitrate d'argent. Lorsqu'on évapore la solution dans le vide, en présence de la chaux et de l'acide sulfurique, il se dépose en aiguilles microscopiques.

Le *sulfate* a été obtenu par Cramer à l'état cristallisé.

Traitée par l'acide azoteux, la sérine se transforme en acide glycérique :

$$C^6H^2(AzH^3)(H^2O^2)(O^4) + AzO^4H = Az^2 + H^2O^2 + C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4).$$

Pour opérer cette transformation, on traite une solution de sérine par l'acide azoteux, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; on évapore en sirop, on reprend le liquide sirupeux par l'alcool et on évapore; il reste un produit visqueux, déliquescent, incristallisable, présentant tous les caractères de l'acide glycérique.

Cramer a le premier fait remarquer que la cystine ne diffère de la sérine qu'en ce que deux équivalents d'oxygène de cette dernière y sont remplacés par deux équivalents de soufre :

Sérine. . . . . $C^6H^7AzO^6$.
Cystine. . . . . $C^6H^7AzO^4S^2$.

CYSTINE.

Formules { Équiv. . . $C^6H^7AzS^2O^4 = C^6H^2(AzH^3)(H^2S^2)(O^4)$.
{ Atom. . . $C^3H^7AzSO^2$.

A la sérine semble se rattacher la cystine, qui serait un *éther sulfhydrique de la sérine*, c'est-à-dire un *alcali-éther-acide*.

Elle a été décrite pour la première fois, en 1810, par Wollaston, sous le nom d'*oxyde cystique* (*κύστις*, vessie). Il l'a rencontrée dans un calcul urinaire assez volumineux. C'est une substance très rare, qu'on rencontre parfois dans les sédiments urinaires, dans le foie, (Scherer), dans le rein du bœuf, mais à l'état de traces. (Cloetta.) Malaguti et A. Baudrimont y ont constaté les premiers la présence du soufre, fait confirmé par les recherches de Thaulow, de Marchand, de Devar et Gamgée. Gmelin a établi sa véritable formule, qui a été contrôlée par les analyses de Grote. Tous les essais de synthèse qui ont été faits jusqu'ici n'ont donné que des résultats négatifs[1].

Les calculs de cystine sont ordinairement jaunâtres, translucides, facilement rayés par l'ongle, à structure cristalline. Pour les purifier, on les fait digérer dans une dissolution alcaline de potasse ou d'ammoniaque, et l'on précipite la dissolution bouillante par l'acide acétique; on peut aussi simplement abandonner à une évaporation lente la dissolution ammoniacale.

La cystine cristallise en lamelles ou en tables hexagonales caractéristiques, incolores, inodores, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans les alcalis, les acides minéraux et l'acide oxalique, insolubles dans les autres

1. E. Külz. *Jahresb.*, Thierchem, 366, 1872.

acides végétaux et même dans le bicarbonate d'ammoniaque ; la densité est égale à 1,71.

Lorsqu'on la chauffe, elle fond, se boursoufle, dégage des vapeurs à odeur fétide, qui brûlent avec une flamme bleuâtre.

L'étain ou le zinc et l'acide chlorhydrique en dégagent à froid de l'hydrogène sulfuré.

Elle forme avec les acides des combinaisons qui cristallisent en aiguilles, lorsqu'on évapore leurs dissolutions à une douce chaleur. Ces sels, qui sont fort peu stables, n'ont pas encore été obtenus avec une composition constante. (Lassaigne.)

Lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à la solution ammoniacale, il ne se produit aucun trouble, mais l'acide nitrique occasionne la formation d'un précipité jaune, qui semble constituer un argentonitrate de cystine. (Dewar et Gamgée.)

Mise en suspension dans l'eau, elle est attaquée par l'acide nitreux, qui la transforme en acide sulfurique et en acide glycéramique.

Les alcalis bouillants et concentrés séparent le soufre à l'état de sulfure ; l'eau de baryte, à 150°, donne un sulfure et un sulfite ; la potasse alcoolique, vers 130°, fournit un sulfure et une substance non cristallisable, fortement acide.

La recherche de la cystine dans un sédiment urinaire ou dans un calcul est très facile : sa solubilité dans l'ammoniaque et la forme hexagonale de ses cristaux sous le microscope, l'odeur fétide qu'elle répand sous l'influence de la chaleur suffisent pour la caractériser.

CHAPITRE IX

BASES A SÉRIER.

Carnine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{8}Az^{4}O^{6} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{7}H^{8}Az^{4}O^{3} + H^{3}O$.

Cette base a été découverte par Weidel, en 1871, dans l'extrait de viande.

Pour la préparer on dissout l'extrait dans 5 à 6 p. d'eau chaude et l'on précipite le soluté par de l'eau de baryte concentrée, non en excès; la liqueur, filtrée et refroidie, donne avec le sous-acétate de plomb un précipité brun clair, qui renferme presque toute la carnine à l'état de combinaison plombique, soluble dans l'eau bouillante; on décompose sa solution filtrée par l'acide sulfhydrique et l'on concentre sous un petit volume. Par le repos, une partie de la carnine se dépose parfois à l'état de grumeaux cristallins, ordinairement très colorés. On sépare au besoin ce premier dépôt, on précipite le liquide par le nitrate d'argent, ce qui fournit un mélange de chlorure d'argent et de carnine argentique; comme cette dernière est à peine soluble dans l'ammoniaque, la séparation est facile. Après un traitement à l'ammoniaque et un lavage à l'eau, on délaye le résidu dans l'eau bouillante, on fait passer de l'acide sulfhydrique, on filtre et l'on évapore.

La carnine a été retrouvée par Schützenberger dans l'extrait de levure de bière, en compagnie de la xanthine, de la guanine et de la sarcine ou hypoxanthine; parmi ces corps, c'est la carnine qui domine; il est digne de remarque que ces bases, qui se rattachent évidemment à la série urique, ne sont pas accompagnées d'urée, d'acide urique, de créatine ou de créatinine.

La carnine est une base peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose par le refroidissement en grumeaux cristallins, qui se dessèchent sous forme d'une masse crayeuse, légère, sans éclat; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa saveur, d'abord peu prononcée, devient ensuite amère.

Sa solution aqueuse, neutre aux réactifs colorés, est précipitée par le sous-acétate, mais non par l'acétate neutre de plomb, celui-ci s'opposant au contraire à la précipitation.

Séchée à l'air, elle retient une molécule d'eau qu'elle perd à 100°-110°

L'eau de baryte, concentrée et bouillante, est sans action sur elle.

Lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à une solution bouillante de carnine, il se produit un faible dégagement gazeux; par concentration au bain-marie, il se dépose des aiguilles brillantes et incolores de bromhydrate de sarcine,

$$C^{10}H^4Az^4O^2,HBr.$$

Cette sarcine diffère cependant de celle de Strecker en ce qu'elle est précipitée par le sous-acétate de plomb et que le précipité est soluble dans l'acétate neutre, précipité que l'on retrouve également dans la sarcine retirée de la carnine provenant de la levure de bière.

Semblablement, l'acide azotique, de concentration moyenne, donne de l'azotate de sarcine; en même temps, il y a formation d'un peu d'acide oxalique et d'une petite quantité d'un corps jaunâtre. La réaction s'effectue en dissolvant le précipité, que la carnine donne avec le nitrate d'argent ammoniacal, dans l'acide azotique bouillant, marquant 12° B; on obtient une cristallisation qui fournit, après un traitement par l'hydrogène sulfuré et concentration du liquide saturé d'ammoniaque, un dépôt de sarcine.

Si l'on évite une ébullition prolongée de la combinaison argentique de carnine avec l'acide azotique et si l'on emploie un acide plus dilué, un traitement analogue au précédent fournit une base plus soluble dans l'eau que la sarcine, moins soluble encore dans l'eau froide que la carnine, et donnant un chlorhydrate qui cristallise autrement que celui de la sarcine. L'analyse de cette nouvelle base conduit à la formule :

$$C^{12}H^6Az^4O^4,$$

corps intermédiaire entre la carnine et la sarcine :

$$C^{14}H^8Az^4O^6 + C^{10}H^4Az^4O^2 = 2C^{22}H^6Az^4O^4.$$

Ainsi cette base, si elle existe réellement, servirait de passage entre la carnine et le terme final $C^{10}H^4Az^4O^2$.

Le *chlorhydrate de carnine*,

$$C^{14}H^8Az^4O^6 + HCl,$$

cristallise en belles aiguilles brillantes. Séparé de son eau mère et recristallisé dans l'eau, il se dépose sous forme d'un sédiment, qui se transforme lentement en aiguilles.

L'*argentonitrate de carnine*, à 100°, possède la formule suivante :

$$2C^{14}H^7AgAz^4O^6 + AzO^6Ag.$$

Il s'obtient en versant de l'azotate d'argent dans une solution de carnine. C'est un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe la carnine avec de l'acide iodhydrique concentré, il se

fait un dépôt d'iode et il se dépose par le refroidissement de l'iodhydrate de carnine.

La carnine ne diffère de la sarcine que par les éléments de l'acide acétique en plus; mais cet acide ou ses dérivés ne prennent pas naissance en même temps que cette dernière base.

La carnine appartient évidemment à la série urique, au même titre que la caféine et la théobromine, celle-ci n'en différant du reste que par deux équivalents d'oxygène. Toutefois ses générateurs ne sont pas encore exactement connus.

Lorsqu'on la chauffe avec de l'eau de chlore et une trace d'acide azotique, jusqu'à cessation de dégagement gazeux, on obtient à l'évaporation un résidu blanc, qui se colore en rouge au contact des vapeurs ammoniacales, réaction qui appartient également à la sarcine.

Les eaux de lavage du précipité plombique de la carnine, en partant de l'extrait de viande, renferment de l'inosite, de l'acide lactique, un peu d'acide succinique, ainsi qu'une substance amorphe, extractive, en partie soluble dans l'alcool. Quant aux eaux mères du précipité lui-même, on peut en séparer de la créatine, de la créatinine et des matières gélatiniformes, mais point de sarcine.

Cérébrine.

Formules { Équiv. . . $C^{114}H^{110}Az^2H^5$(?).
{ Atom. . . $C^{57}H^{110}Az^2H^{25}$.

La cérébrine est une matière azotée retirée du cerveau, c'est la *matière blanche* de Vauquelin, la *cérébrote* de Couerbe, l'*acide cérébrique* de Fremy. Elle a été étudiée par Couerbe, Fremy, Thompson, de Bibra, Bourgoin, Muller, Köhler, etc.

Voici comment il convient d'opérer pour l'obtenir pure.

Un cerveau, débarrassé de ses enveloppes, est coupé en tranches minces, qu'on dessèche sur des assiettes, vers 75°-80°. Ce produit, pulvérisé, est traité par deux ou trois fois son poids d'alcool concentré et bouillant; le liquide filtré laisse déposer par le refroidissement un dépôt blanc jaunâtre, formé de cérébrine, d'un principe phosphoré, de cholestérine et de matières grasses. On le lave à l'alcool froid et l'on traite à plusieurs reprises le résidu par l'éther; il reste une matière blanche, qui jaunit à l'air et qui renferme encore un peu de phosphore. C'est de la cérébrine impure. Pour la purifier, on la met en contact avec une quantité suffisante d'alcool à 90°, en élevant lentement et graduellement la température : la cérébrine se dissout avant l'ébullition, tandis que la matière visqueuse, phosphorée, reste comme résidu au fond du vase; on décante rapidement le liquide, qui laisse déposer la cérébrine par le refroidissement. On répète au besoin une seconde fois le même traitement. (Bourgoin.)

Le mode de purification si simple de la cérébrine démontre que le protagon

de Liebreich est un mélange et non une combinaison de cérébrine et de lécithine. Les analyses suivantes confirment cette manière de voir :

	Protagon.	(Liebreich).	Cérébrine: Fremy.	De Bibra.	Gobley.	Bourgoin.
C	66,2	67,4	66,7	66,66	66,85	66,55
H	11,1	11,9	10,6	10,58	10,82	10,96
Az	2,7	2,9	2,5	2,54	2,29	2,29
Ph	1,1	1,5	0,9	0,52	0,45	»
O (Par différence).			19,5	19,7	19,6	20,4

La cérébrine est une substance blanche, pulvérulente, sous forme de grains très légers qui ne jaunissent pas à l'air, lorsqu'ils sont exempts de toute matière phosphorée. Elle est insoluble dans l'eau ; à chaud, elle s'y gonfle, à la manière de l'amidon ; elle est également insoluble à froid dans l'éther, et celui-ci n'en prend à l'ébullition qu'une petite quantité, qui se dépose par le refroidissement ; elle se dissout dans l'alcool bouillant et dans le chloroforme.

Lorsqu'elle est bien privée de phosphore, sa formule paraît plus simple que celle qu'on lui attribue généralement.

En adoptant, par exemple, la formule :

$$C^{72}H^{67}AzO^{16},$$

qui répond à un acide amidé d'un acide trioxyoléique :

$$2C^{36}H^{34}O^{10} + AzH^{3} - 2H^{2}O^{2},$$

on aurait en centièmes :

$$C = 67.5$$
$$H = 10.4$$
$$Az = 2.2.$$

Colloïdine.

Formules { Équiv. . . . $C^{18}H^{15}AzO^{12}$(?).
Atom . . . $C^{9}H^{15}AzO^{6}$.

On a donné le nom de *colloïdine* à la substance demi-transparente, gélatiniforme, qui se rencontre dans la glande thyroïde hypertrophiée et dans d'autres tissus en voie de dégénérescence, tels que la rate, le rein, les muscles, les kystes ovariques, etc. (Gautier, Cazeneuve et Daremberg.)

Pour la préparer, on chauffe pendant quelques heures, à 110°, la masse colloïdale avec de l'eau ; on filtre et on acidule légèrement le liquide, avant de le soumettre à la dialyse, afin de séparer les matières minérales. Le liquide filtré, précipité par l'alcool concentré, fournit des flocons blancs qui rappellent ceux de l'arabine.

Cette matière paraît se présenter sous deux états isomériques : à l'état

naturel, dans les tumeurs, elle est à peine soluble dans l'eau ; à l'état soluble, lorsqu'elle a été chauffée sous pression avec de l'eau.

La solution aqueuse ne précipite par aucun réactif métallique ; elle n'est pas coagulée par la chaleur et par les acides minéraux ou organiques. Seuls, le tannin et l'alcool concentré donnent un précipité.

Bien qu'elle se rapproche, par sa composition, de la tyrosine, sa nature est inconnue.

Mélolonthine.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{12}Az^2S^2O^6$. / Atom. . . $C^5H^{12}Az^2SO^3$.

Ce principe azoté se trouve, d'après Schreiner, dans les hannetons (*Melolontha vulgaris*). Il est accompagné de leucine, de sarcine, d'urates et d'oxalate de chaux.

Pour le préparer, on fait à chaud, avec les hannetons broyés, un extrait aqueux; le soluté, privé d'albumine, est précipité par le sous-acétate de plomb; après filtration et séparation de l'excès de réactif par l'hydrogène sulfuré, il se dépose d'abord des urates; puis, après une nouvelle concentration, de la leucine et des cristaux aiguillés; ces cristaux et ceux fournis par les eaux mères sont traités par de l'alcool à 80°, puis à 70°, afin d'enlever la leucine; il reste comme résidu des flocons cristallins, formés d'aiguilles microscopiques, qui sont des prismes rhomboïdaux tronqués; l'alcool à 70° en laisse encore déposer une nouvelle quantité. On les purifie par cristallisation dans de l'eau ammoniacale.

La mélolonthine est en cristaux incolores, inodores, soyeux, craquant sous la dent, ne perdant pas de leur poids à 100°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther; elle se dissout mieux dans l'eau bouillante et surtout dans les alcalis et dans les acides. Sa solution ammoniacale l'abandonne par concentration, sous forme de tables rhomboïdales. Enfin, elle ne présente pas les réactions de la tyrosine et elle renferme du soufre comme la cystine; elle ne diffère d'ailleurs de cette dernière, d'après Schreiner, que par les éléments de l'acétamide en moins :

$$\underbrace{C^6H^7AzS^2O^4}_{\text{Cystine.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} = \underbrace{C^{10}H^{12}Az^2S^2O^6}_{\text{Mélolonthine.}}$$

15 kilogrammes de hannetons n'ont donné que 1gr,56 de ce composé; en raison de ce faible rendement, l'histoire de la mélolonthine est encore incomplète.

Protamine.

Formules { Équiv. . . $C^{72}H^{55}Az^9O^{12}$(?). / Atom. . $C^{16}H^{35}Az^9O^4(OH)^2$.

La protamine est une base oxygénée découverte en 1874. par Miescher, dans

le frai du saumon, où elle existe sous forme de combinaison avec la nucléine, qui joue le rôle d'acide. On ne trouve cette combinaison que dans la laitance mûre, vers le mois de décembre. Elle est accompagnée de lécithine 7,5 pour 100, de cholestérine 2,2 pour 100, de matières grasses 4,5 pour 100, d'albumine 48,7 pour 100. Un saumon peut fournir 25 à 30 grammes de protamine.

Pour préparer cette dernière, on débarrasse la laitance de la cholestérine, de la lécithine et des matières grasses par un traitement à l'alcool bouillant ou à l'éther et l'on fait digérer le résidu pendant six heures environ avec de l'acide chlorhydrique à 1 pour 100; on répète plusieurs fois cette opération, en dernier lieu, avec de l'acide plus fort et à chaud.

Ces deux premiers traitements, qui ne renferment guère que du chlorhydrate de protamine, sont réunis et neutralisés par la soude et introduits goutte à goutte dans une solution de chlorure platinique : il se précipite un chloroplatinate, sous forme de grains cristallins, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, solubles dans l'acide chlorhydrique en excès. On purifie ce sel en le décomposant par l'hydrogène sulfuré et en précipitant de nouveau la base par le chlorure de platine; il est alors exempt de phosphore.

Les autres macérés donnent par concentration un dépôt cristallin qui renferme de la xanthine, de la sarcine et de la guanine. Ces cristaux purifiés se dissolvent dans l'ammoniaque concentrée, à l'exception de la guanine; la solution ammoniacale, concentrée et additionnée d'acide acétique laisse déposer des cristaux de sarcine impure; quant à la xanthine, elle n'existe dans le mélange qu'en petite quantité. Le frai de saumon peut être considéré comme une source abondante de sarcine et de guanine, car il renferme jusqu'à 8 pour 100 d'un mélange de ces deux corps.

La protamine libre est une masse gommeuse, fixe, insoluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse est fortement alcaline. Elle donne avec les acides des sels que la magnésie ne parvient pas à décomposer.

Miescher lui a attribué pour composition :

$$C^{18}H^{21}Az^{5}O^{6},$$

formule que Piccard a changée en :

$$C^{32}H^{35}Az^{9}O^{12}$$

Le *chlorhydrate* est très soluble et ne cristallise que difficilement.

D'après Piccard, le chlorhydrate et le nitrate cristallisés, décrits par Miescher, ne sont que des sels de guanine et de sarcine.

Quoi qu'il en soit, ce chlorhydrate précipite par l'acide phosphotungstique, l'iodomercurate de potassium, le sublimé, le ferrocyanure de potassium. Avec ce dernier réactif, il y a d'abord formation d'un trouble laiteux, qui se réunit peu à peu contre les parois du vase en petites goutelettes brillantes, semi-liquides. On a vu plus haut que le chlorure de platine fournit un sel double; ce sel jaune, d'abord résineux, devient après quelques jours grenu et cristallin et se dépose en agrégations sphéroïdes. (Miescher.) Il est à peu près insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'acide chlorhydrique en excès, fusible vers 120°.

L'ammoniaque seule ne trouble pas la solution de chlorhydrate de protamine; par l'addition de sulfate de sodium, il se produit un trouble laiteux.

Les sels de protamine donnent avec la nucléine un précipité lourd, pulvérulent, formé de petits sphéroïdes, microscopiques, transparents, qui présentent l'aspect de noyaux cellulaires. Cette combinaison, par la manière dont elle se comporte avec l'eau ammoniacale, qui la dissout, avec le sel marin, qui la gonfle, paraît identique avec l'enveloppe des têtes des spermatozoïdes; elle renferme, suivant les conditions du milieu, de 4 à 6 pour 100 de phosphore.

Scatol.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^9Az$.
{ Atom. . . C^9H^9Az.

Historique. — Modes de formation.

Le scatol a été découvert en 1877, par Brieger, en attaquant les matières fécales par de l'acide sulfurique étendu. Dans ces conditions, les excréments du chien ne donnent que de l'indol et pas de scatol.

D'après Nencki, lorsqu'on décompose l'albumine par la potasse en fusion, il se forme du *pseudo-indol*, qui est un mélange d'indol et de scatol; ce dernier corps prend également naissance dans les produits de la putréfaction des substances albuminoïdes; mais ce dernier résultat n'a pas été confirmé par les recherches de Brieger. Il se forme ici de l'acide scatol-carbonique, corps que la chaleur dédouble en acide carbonique et en scatol. (Salkowski.)

Le scatol se produit en petite quantité lorsqu'on attaque à chaud de l'indigo finement pulvérisé par l'étain et l'acide chlorhydrique, puis qu'on distille le précipité avec un grand excès de poudre de zinc. (A. Baeyer.)

Enfin, il se forme encore lorsqu'on traite par le chlorure de zinc un mélange d'aniline et de glycérine. (Fischer et German.)

Baeyer et Jackson ont obtenu un isomère de scatol en dissolvant l'acétone benzylméthylique dans de l'acide azotique refroidi à la glace; on précipite le produit nitré, huileux, ainsi formé par l'eau, on lave à l'eau ce précipité et on réduit à chaud par la poudre de zinc et l'ammoniaque. Après deux heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, le liquide est distillé dans un courant de vapeur d'eau. Il passe un produit trouble qui ne tarde pas à s'éclaircir, en laissant déposer des lamelles incolores, qu'il est facile de purifier par cristallisation dans l'eau bouillante.

Ce corps, que les auteurs appellent *méthyketol*, a pour formule $C^{18}H^9Az$, comme le scatol; mais il est seulement isomère avec ce dernier. En effet, il cristallise en lamelles ou en aiguilles, dont l'odeur rappelle celle de l'indol; il est peu soluble dans l'eau bouillante, fond à 59° et bout sans décomposition. On lui a donné pour forme atomique :

$$C^9H^9Az = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^2 \\ Az \end{matrix} \right\rangle C.CH^3,$$

tandis que le scatol aurait pour formule rationnelle :

$$C^9H^9Az = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH.CH^3 \\ Az \end{matrix} \right\rangle CH,$$

d'après son mode de formation au moyen de l'aniline et de la glycérine.

Préparation.

1° On délaye les excréments humains dans 1,5 p. d'eau, on ajoute $\frac{1}{20}$ d'acide acétique et on distille dans un alambic, de manière à recueillir une quantité de liquide égale au poids des excréments. On neutralise ce liquide par la soude, on épuise avec un demi-volume d'éther et on évapore ou on distille l'éther. Le résidu huileux, qui contient du scatol, de l'indol, du phénol et d'autres produits liquides, est additionné d'un excès d'acide picrique en solution éthérée. A l'évaporation, il se dépose du picrate de scatol en aiguilles d'un rouge foncé; on lave ce sel, on le distille avec de l'ammoniaque étendue, ce qui fournit le scatol à l'état de pureté. (Briegel.)

2° On dissout 500 grammes d'albumine du sang dans 4 à 5 litres d'eau et l'on abandonne le soluté à lui-même pendant 8 à 10 jours, à une température de 36°, avec un petit morceau de pancréas. On acidule avec de l'acide acétique et l'on distille; on neutralise le produit distillé et on l'épuise avec de l'éther. A l'évaporation, on obtient un résidu formé de scatol, d'indol et d'une huile brune, qui se prend en masse par le refroidissement. On délaye le tout dans l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique, puis de l'acide picrique. En distillant le précipité avec de l'ammoniaque aqueuse, on recueille un mélange de scatol et d'indol. On sépare ces deux corps en les dissolvant dans un peu d'alcool absolu; par une addition d'eau, le scatol se précipite seul. (Brieger.)

3° On chauffe de l'indigo pur et finement pulvérisé avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur ait passé du vert au jaune. Il se forme un précipité qu'on mélange, encore humide, avec un grand excès de poudre de zinc, puis on distille le tout dans une cornue métallique munie d'un long réfrigérant.

Le produit de la réaction est une huile jaunâtre; on la traite d'abord par l'acide chlorhydrique étendu pour enlever l'aniline; on reprend par la ligroïne et on ajoute au soluté de l'acide picrique dissous dans la benzine. Enfin, la combinaison picrique est distillée avec de l'ammoniaque, ce qui fournit un mélange d'indol et de scatol. Toutefois, si la distillation est faite avec une lessive de soude moyennement concentrée, on n'obtient que du scatol.

Ainsi préparé, le scatol possède une odeur très pénétrante, mais qui ne rappelle pas celle de la matière fécale comme on l'observe avec le scatol retiré de l'albumine, ce qui semble indiquer que l'odeur si repoussante de ce dernier est due à quelques impuretés. (A. Baeyer.)

4° On introduit 80 grammes de chlorure de zinc dans 100 grammes d'aniline et l'on chauffe le composé zincique formé avec 100 grammes de glycérine; d'abord à 160°-170°, puis à 240°; il passe de l'eau, de l'aniline et une petite quantité de scatol. Après deux heures, on traite la masse par de l'acide sulfurique étendu,

on ajoute le liquide distillé et on procède à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, qui entraîne le scatol, avec d'autres produits volatils. On acidule ce liquide avec de l'acide chlorhydrique et l'on précipite par l'acide picrique. Le picrate, cristallisé plusieurs fois dans la benzine, est ensuite décomposé par l'ammoniaque.

100 grammes d'aniline fournissent environ 6 grammes de picrate de scatol. (O. Fischer et German.)

Propriétés.

Le scatol cristallise en feuillets brillants, fusibles à 93°,5. Il possède une odeur extrêmement pénétrante et désagréable lorsqu'il provient des matières fécales ou de l'indigo. Il est encore moins soluble dans l'eau que l'indol, dont il se distingue d'ailleurs par son point de fusion plus élevé et par l'ensemble de ses réactions.

L'eau de chlore et le chlorure ferrique ne le colorent pas ; l'acide azotique fumant ne le précipite pas en rouge, mais produit seulement une couche blanchâtre. Le nitrate de potassium et l'acide acétique donnent un précipité blanc, qui disparaît à chaud ; avec l'acide chromique, à chaud, il se fait un précipité rouge, amorphe.

Le scatol cristallise sans altération dans l'acide azotique étendu et chaud ; il est décomposé par l'acide concentré, avec dégagement de vapeurs qui rappellent l'odeur du nitro-phénol.

L'acide chlorhydrique concentré le colore en violet.

Le *picrate de scatol*,

$$C^{18}H^{9}Az.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

cristallise en longues aiguilles rouges.

Injecté sous la peau des lapins, le scatol apparaît dans l'urine sous forme d'une matière analogue à l'indican, prenant une teinte d'un rouge violacé sous l'influence de l'acide chlorhydrique. La solution colorée laisse déposer peu à peu une matière violette amorphe, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, différente par conséquent de l'indigo.

Suivant Tappeiner, le tube digestif des ruminants renferme non seulement des dérivés phénoliques, mais encore du scatol. Chez le bœuf, 2 litres du contenu de la panse et du gros intestin ont donné du tribromophénol, du scatol et de l'indol, en petite quantité ; ce dernier corps paraît surtout exister dans le gros intestin, tandis que le scatol se rencontre de préférence dans la panse.

Chez le cheval, on rencontre également de l'indol et du scatol, le premier surtout dans l'intestin grêle, le second dans le colon.



Acide scatol-carbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{9}AzO^{4}$.
{ Atom. . . $C^{10}H^{9}AzO^{2} = C^{10}H^{8}Az.CO^{2}H$.

Le scatol ne se forme dans la putréfaction des albuminoïdes que dans des conditions spéciales; tantôt on l'obtient en quantité notable, environ 1 pour 1000, tantôt on n'observe que la formation de l'indol. Dans ce dernier cas il se forme une substance particulière, l'acide scatol-carbonique. Pour l'isoler, on concentre le produit de la fermentation de l'albumine, on acidule avec de l'acide sulfurique et l'on épuise par l'éther.

Le résidu éthéré est traité par de petites quantités d'eau tiède, qui laissent déposer dans le vide des lamelles cristallines, fusibles à 161°, décomposables à une température plus élevée en scatol et acide carbonique :

$$C^{20}H^{8}AzO^{4} = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{9}Az.$$

L'acide scatol-carbonique est notablement soluble dans l'eau chaude, plus facilement dans la benzine bouillante, qui l'abandonne à l'état cristallisé.

Il ne se forme qu'en petite quantité dans la putréfaction de matières albuminoïdes, car 8 kilogrammes de fibrine humide, représentant 1900 grammes de matière sèche, fournissent moins de 2 grammes d'acide scatol-carbonique. (Salkowski.)

Spermine.

Formules { Équiv. . . $C^{4}H^{5}Az$.
{ Atom. . . $C^{2}H^{5}Az$.

On a souvent signalé, sous le nom de cristaux de Charcot, des cristaux particuliers qu'on rencontre parfois dans le sang des leucythémiques, dans le sperme dessèché, dans les préparations anatomiques anciennes.

Suivant Schreiner, ces cristaux constituent le phosphate d'une base nouvelle, cristallisé en prismes ou en aiguilles très insolubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et les solutions de sel marin, un peu solubles dans l'eau chaude, se dissolvant facilement dans les acides et dans les alcalis, même dans l'ammoniaque. Ces cristaux se colorent en jaune vers 100° et fondent à 170°, en se décomposant.

En précipitant ce phosphate dissous par l'eau de baryte, on obtient par concentration du liquide filtré un produit sirupeux, cristallisant sur les bords, à réaction fortement alcaline, très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ce liquide, traité par les alcalis, dégage de l'ammoniaque; il précipite par le chlorure de zinc, le tannin, les sels des métaux précieux, le phosphomolybdate et le phosphotungstate.

Le chorhydrate de spermine,

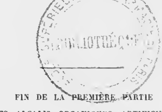
$$C^4H^5Az.HCl,$$

est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; il cristallise en prismes.

Il donne des sels doubles avec le chlorure d'or et de platine.

Le *phosphate de spermine* a pour formule :

$$(C^4H^5Az)^2PhH^3O^8 + 3H^2O^2.$$



FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE

DES ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS